

JAPANESE

[JP, 05-197946, A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION  
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE Correction and a correction

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] In the magnetic-recording medium by which the magnetic layer which makes a subject the non-magnetic layer, the ferromagnetic powder, and the binder resin which make nonmagnetic powder and a binder resin a subject is formed in this order on the nonmagnetic base material. The thickness of this magnetic layer is 1.0 micrometers or less. the aforementioned magnetic layer While the aforementioned application liquid for non-magnetic layers is applied on the aforementioned nonmagnetic base material and the application layer is in a damp or wet condition The magnetic-recording medium which is formed by applying the application liquid for magnetic layers on it, are six or more Mohs hardness, and is further characterized by containing the abrasive material with a mean particle diameter larger than the thickness of the aforementioned magnetic layer into the aforementioned magnetic layer.

[Claim 2] In the magnetic-recording medium by which the magnetic layer which makes a subject the non-magnetic layer, the ferromagnetic powder, and the binder resin which make nonmagnetic powder and a binder resin a subject is formed in this order on the nonmagnetic base material. The thickness of this magnetic layer is 1.0 micrometers or less. the aforementioned magnetic layer The magnetic-recording medium which is formed by applying the application liquid for magnetic layers on it, and is further characterized by containing the abrasive material which are nine or more Mohs hardness into the aforementioned magnetic layer while the aforementioned application liquid for non-magnetic layers is applied on the aforementioned nonmagnetic base material and the application layer is in a damp or wet condition.

[Claim 3] A magnetic-recording medium given in any 1 term of the claim 1 whose aforementioned ferromagnetic powder is a ferromagnetic metal powder or ferromagnetic hexagonal-ferrite powder, - the claim 2.

[Claim 4] A magnetic-recording medium given in any 1 term of the claim 1 a part of whose aforementioned nonmagnetic powder [ at least ] in the aforementioned non-magnetic layer is carbon black, - the claim 3.

[Claim 5] A magnetic-recording medium given in any 1 term of the claim 1 whose configuration the amount-of-preferred-orientation ratio of the grain of the aforementioned ferromagnetic powder in the aforementioned magnetic layer is 0.85 or more, and is a disk-like, - the claim 4.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the magnetic-recording medium which fitted the magnetic disk for data logging of high capacity especially about a high-density magnetic-recording medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has the outstanding feature which is not in other recording methods, like that repeat use of a medium is possible, that electronic processing of a signal is easy and a construction of the system by the combination with circumference electronic equipment is possible, and correction of a signal can also be simplified, magnetic-recording technique is used broadly including various fields, such as a video, an audio, and computer intended use. And since it corresponds to a demand of long-time-izing of a miniaturization of a device, high-definition-izing of a record regenerative signal, and record, increase of record capacity, etc., to a record medium, much more enhancement in recording density has always been desired.

[0003] Therefore, policies, such as enhancement of the magnetic substance, enhancement of the front-face nature of a magnetic layer, and the dispersibility of the magnetic-substance grain in a magnetic layer, enhancement in the degree of restoration, have been tried.

[0004] Moreover, in order to mitigate the thickness loss at the time of record regeneration, and a self-demagnetization and to raise an output, the means which makes thickness of a magnetic layer thin 1.0 micrometers or less is effective as a means of high-density-izing of a magnetic-recording medium, and high-capacity-izing. If video intended use has especially thin-layer-ization of a magnetic layer As videotape for VTR of high vision correspondence, moreover, the spread of personal computers in recent years, An advancement of application software, When high capacity-ization of 10 M bytes or more high-capacity-izes a magnetic-recording medium in accordance with the formation of a \*\* truck of the magnetic head from the trend of increase of a processing information also in the magnetic-recording disk for digital recording, such as a floppy disk which has come to be demanded strongly It is important also in respect of the enhancement of an overwrite property by the enhancement in an output. Namely, usually, in the magnetic-recording medium of computer intended use, such as a floppy disk, although overwrite (over-writing) of the record signal with which record wavelength is different is required Although over-writing of two kinds of signals which are in a twice as many relation as this on a frequency, 1f, and 2f signal should just have been completed conventionally From the magnetic-recording disk of the high capacity beyond 10M currently demanded strongly recently, over-writing of two or more signals which record wavelength not only became short, but are in the field of the frequency ratios 3:8, such as RLL signal, is demanded.

Record wavelength was short, and when the difference of a record frequency uses a large signal, in order to perform overwrite (over-writing) for the signal with short record wavelength well on the signal with long record wavelength, there was a limitation only by raising the magnetic properties of a magnetic layer so that it might be indicated by aforementioned JP, 58-122623, A, JP, 61-74137, A, etc. and it might shine.

[0005] That is, in a magnetic layer with an old thickness of 1.0 micrometers or more, even if it carries out overwrite of the short record signal by the record signal top of long wave length rather than it is recorded previously, in order that line of magnetic force may not reach till the deep place of a magnetic layer, it is recorded previously and the signal of reliance long wave length cannot be eliminated.

[0006] By on the other hand, being alike, if a magnetic layer becomes thin therefore, since the magnetic layer which becomes easy to exfoliate and exfoliated becomes new dropout's occurrence factor, a magnetic layer also needs to cope with this problem. The problem of sublation of a magnetic layer was not able to be escaped even if it formed the non-magnetic layer between nonmagnetic base materials. In the so-called serial multistory application which applies the upper layer, especially the problem of sublation of this magnetic layer was remarkable after the lower layer dried the method of application at the time of forming a layer.

[0007] If it applies by the wet-on-wet application method which applies the application liquid for magnetic layers while the non-magnetic layer applied on the nonmagnetic base material currently indicated by JP, 63-191315, A etc. as a method of application is in a damp or wet condition, the problem of sublation of a magnetic layer will be mitigated considerably.

[0008] since a magnetic layer is thin and the degree of restoration of ferromagnetic powder is low from the first, when not much many abrasive materials are made to contain, in order to raise the endurance of a magnetic-recording medium -- electromagnetism -- the transfer characteristic is not made highly but the high density and the magnetic-recording medium of high capacity were hard to be obtained as a result

[0009] A large number are proposed as the technique of adding an abrasive material in a magnetic layer. For example, the added magnetic-recording medium which the magnetic-recording medium which added the grain with high Mohs hardness as an abrasive material in the magnetic layer made the abrasive material grain which specified grain size and Mohs hardness again at JP, 57-179945, A, JP, 62-92127, A, and JP, 58-45088, B, and was added to the magnetic layer is indicated by the Japanese Patent Publication No. 39402 [ 49 to ] official report, the Japanese Patent Publication No. 15771 [ 55 to ] official report, and the Provisional-Publication-No. 162129 [ 57 to ] official report.

[0010] However, the magnetic layer was the technique on condition of a comparatively thick thing, and each of such technique had the problem that the effect of an abrasive material was not fully employed efficiently, when the front-face nature of a magnetic layer fell when thickness applied to the comparatively thin magnetic layer 1 micrometer or less, and the magnetic layer was applied by the aforementioned wet-on-wet method.

[0011] The magnetic disk with which Mohs hardness added the abrasive material which has 0.4 or the 0.65 times as many mean particle diameter as this of the thickness of a magnetic layer or more by six to JP, 62-89223, A as technique in which thickness adds an abrasive material to a thin magnetic layer is indicated.

[0012] However, by this technique, when a magnetic layer was formed by the wet-on-wet method, there was a problem that an abrasive material did not function effectively.

[0013] Especially the problem of endurance suited the inclination to fall if the ferromagnetic powder of a magnetic layer becomes a ferromagnetic metal or a hexagonal ferrite excellent in the magnetic properties.

[0014] Furthermore, it has been a big problem while the operating-environment condition becomes remarkably large in connection with spread in the public welfare field of a magnetic-recording medium in recent years. That is, for video-camera intended use, such as an 8mm camcorder, it is used in many cases in the outdoors under all environmental conditions, and an environmental condition is also used more often with last thing in magnetic-recording disks, such as a floppy disk of computer intended use, for a long time. Moreover, although a cartridge and a jacket are loaded with a medium and it is used by the floppy disk, since the liner and magnetic layer which consist of a nonwoven fabric prepared inside the cartridge or the jacket contact, the endurance over it is also needed.

[0015] As mentioned above, although it is effective to make a magnetic layer thin 1 micrometer or less for the formation of high-density record of a magnetic-recording medium, and high-capacity-izing, the effective means for coping with a fall of the endurance of the magnetic layer accompanied by it is not yet proposed.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the purpose of this invention is made in view of the trouble of the aforementioned conventional technique -- having -- electromagnetism -- the transfer characteristic is good, and it is offering the magnetic-recording medium of the high-density record and high capacity which is excellent in run endurance, and it is excelling in the overwrite property in high recording density, and offering the suitable magnetic-recording medium for the magnetic-recording disk with a large record capacity especially

[0017]

[Means for Solving the Problem] In the magnetic-recording medium by which the magnetic layer which, as for the purpose of the aforementioned this invention, makes a subject the non-magnetic layer, the ferromagnetic powder, and the binder resin which make nonmagnetic powder and a binder resin a subject on a nonmagnetic base material is formed in this order. The thickness of this magnetic layer is 1.0 micrometers or less. the aforementioned magnetic layer While the aforementioned application liquid for non-magnetic layers is applied on the aforementioned nonmagnetic base material and the application layer is in a damp or wet condition It is formed by applying the aforementioned application liquid for magnetic layers on it. Furthermore, in the aforementioned magnetic layer, with six or more Mohs hardness and the non-magnetic layer, the ferromagnetic powder, and the binder resin which make nonmagnetic powder and a binder resin a subject on the 1st invention which is the magnetic-recording medium characterized by containing the abrasive material with a mean particle diameter larger than the thickness of the aforementioned magnetic layer, or a nonmagnetic base material In the magnetic-recording medium by which the magnetic layer made into a subject is formed in this order, the thickness of this magnetic layer is 1.0 micrometers or less. the aforementioned magnetic layer While the aforementioned application liquid for non-magnetic layers is applied on the aforementioned nonmagnetic base material and the application layer is in a damp or wet condition It is formed by applying the aforementioned application liquid for magnetic layers on it, and the 2nd invention which is the magnetic-recording medium characterized by containing the abrasive material which are nine or more Mohs hardness can attain in the aforementioned magnetic layer further.

[0018] In the magnetic-recording medium of this invention, since the overwrite property which poses a problem is also good when the non-magnetic layer and the

magnetic layer are formed in this order at least on the nonmagnetic base material, and a fall of 1 micrometer and the output by thickness loss etc. since it is thin can lessen the aforementioned magnetic layer and record wavelength is shortened in the magnetic-recording disk of computer intended use, it is a medium still suitable as a magnetic-recording disk of high capacity as a high-density record medium. Moreover, by forming a non-magnetic layer in the lower layer of a magnetic layer, homogeneity, such as thickness of a magnetic layer, is superior to the case where a magnetic layer is independently formed on a nonmagnetic base material.

[0019] And when Mohs hardness makes the abrasive material with a mean particle diameter larger than the thickness of a magnetic layer, or a with a Mohs hardness of nine or more abrasive material contain in a magnetic layer or more by six, if a magnetic layer becomes thin with 1 micrometer, it can consider as the magnetic-recording medium by which the fall of the endurance which poses a problem was improved.

[0020] Since it applies the application liquid of a magnetic layer on the application layer for non-magnetic layers and is manufactured, while the magnetic-recording medium of this invention still has the application liquid of a non-magnetic layer in a damp or wet condition, if the magnetic layer with uniform thickness is obtained and its thickness of a magnetic layer is thin, the adhesion which poses a problem is improved.

[0021] especially, in invention of the 1st of this invention, the mean particle diameter of the abrasive material made to contain in a magnetic layer that it is larger than the thickness of a magnetic layer Since the application liquid for magnetic layers is applied on it while the application layer for non-magnetic layers is in a damp or wet condition and a part of abrasive-material grain in a magnetic layer enters also into a non-magnetic layer there is no fall of the front-face nature of the magnetic layer by abrasive-material grain projecting on the surface of a magnetic layer, and, and yet, abrasive-material grain exists in a magnetic layer front face — as — good electromagnetism — it is the transfer characteristic and the magnetic-recording medium which was excellent also in endurance can be obtained Moreover, if it is in invention of the 2nd of this invention, the abrasive material contained in a magnetic layer does not necessarily need to be larger than the thickness of a magnetic layer, and since the parvus thing of a mean particle diameter can be used, even if it contacts the application liquid for magnetic layers, and the application liquid for non-magnetic layers by the damp or wet condition, the front-face nature of the magnetic layer which it is hard coming to generate turbulence of the interface of both liquid, and is obtained as a result can be raised.

[0022] Moreover, the abrasive material [invention / 1st] in the magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention and the abrasive material in the 2nd invention may be mixed, and you may use it.

[0023] the thickness of the magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention — 1 micrometer or less — it is — desirable — 0.05 — or 0.8 micrometers or less are 0.1 or 0.5 micrometers or less still preferably If the thickness of a magnetic layer becomes thick, since an output will decline or an overwrite property will also fall, it is not desirable. Moreover, since it will stop obtaining the magnetic layer of uniform thickness and an output will also decline if the thickness of a magnetic layer becomes thin, it is not desirable.

[0024] Mohs hardness is six or more and the magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention is made to contain the abrasive material which are nine or more the abrasive materials with the mean particle diameter larger than thickness or Mohs hardness of a magnetic layer. That is, although it is desirable that it is six or more as for the Mohs hardness of the abrasive

material contained in the magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention, when Mohs hardness does not fulfill 9, it is desirable to make the mean particle diameter larger than the thickness of a magnetic layer. If there is Mohs hardness or more by nine, it is not necessary to make the mean particle diameter not necessarily larger than the thickness of a magnetic layer.

[0025] Therefore, when the Mohs hardness is less than nine, as for the mean particle diameter of the abrasive material which the magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention contains, it is desirable that it is larger than the thickness of a magnetic layer, and it is desirable that it is 1.1 or more times of the thickness of a magnetic layer further.

[0026] Moreover, although there is especially no limit in the mean grain size since the degree of hardness of an abrasive material is fully high when Mohs hardness is nine or more, it is desirable that it is still larger than the thickness of a magnetic layer.

[0027] the mean particle diameter of the abrasive material contained in the magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention — 0.05 — or 3 micrometers is 0.2 or 1.5 micrometers preferably making many abrasive materials contain, in order for the endurance of a magnetic-recording medium to fall and to maintain endurance, if the mean particle diameter of an abrasive material becomes small and becomes smaller than the thickness of a magnetic layer -- needed -- electromagnetism -- it becomes difficult to obtain the high magnetic-recording medium of the transfer characteristic

[0028] Since a mean particle diameter may be smaller than the thickness of a magnetic layer and polishing capacity is [ a degree of hardness is high and ] large when adding a with a Mohs hardness of nine or more abrasive material, it is also expectable to raise the point which makes it rather smaller than the thickness of a magnetic layer, and raises the filling factor of ferromagnetic powder, and the front-face nature of a magnetic layer. And it is advantageous at the point of being easy to obtain the magnetic layer which the method of the parvus mitigated turbulence by the interface, and front-face nature excelled [ this invention ] in the mean particle diameter of an abrasive material since both application liquid contacted by the damp or wet condition. therefore, the mean particle diameter of the abrasive material in invention of the 2nd of this invention -- 0.25 of the thickness of a magnetic layer -- or it is 0.5 or 1.5 times desirably 2.0 times Since the front-face nature of a magnetic layer will fall if sufficient endurance is seldom acquired with the parvus and a mean particle diameter is not much large, it is not desirable.

[0029] The content of an abrasive material with a mean particle diameter larger than the thickness of the magnetic layer in the magnetic layer of the magnetic-recording medium in invention of the 1st of this invention is 1 or 20 % of the weight to ferromagnetic powder, and is 3 or 18 % of the weight desirably. Moreover, the content of the with a Mohs hardness of nine or more abrasive material in the magnetic-recording medium of the 2nd invention is 0.01 or 10 % of the weight to ferromagnetic powder, and is 0.1 or 6 % of the weight desirably.

[0030] if a content increases not much, since the front-face nature of a magnetic layer will fall and the degree of restoration of ferromagnetic powder will fall -- the electromagnetism of a magnetic-recording medium -- since the transfer characteristic falls, and the endurance of a magnetic-recording medium will fall if not much few, it is not desirable Also in invention of the 2nd of this invention, the amount of the abrasive material used can acquire a comparatively big effect in a still few amount.

[0031] As an abrasive material which the magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention is made to contain, well-known various abrasive materials can be used from the former.

[0032] The Mohs hardness in invention of the 1st of this invention as an abrasive material with a mean particle diameter larger than the thickness of a magnetic layer, or more by six For example, an alpha alumina, a beta alumina, gamma-alumina, silicon carbide, A cerium oxide, alpha-iron oxide, a silicon nitride, a \*\*\*\*\*-byt, titanium oxide, A silicon dioxide, boron nitride, a fused alumina, a silicon carbide, a chrome oxide ( $Cr_2O_3$ ), corundum, artificial corundum, a diamond, an artificial diamond, a garnet, emery (principal component:corundum and magnetite), etc. are mentioned.

[0033] Especially, an alumina can mitigate change of coefficient of friction between the magnetic head and a magnetic layer, and can obtain the magnetic-recording medium of a stable property also to the so-called stick slip.

[0034] the concrete example of an alumina \*\*\*\*\* -- the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, AKP-10, AKP-12, and AKP-15, 20, AKP-30, AKP-50, AKP-1520, AKP-1500, the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make, G5 and G7, S-1, chrome-oxide K, UBby Kamimura industrial company40B, the non-Futami abrasive-material company make WA8000 and WA10000, TF180 by Toda Kogyo Corp., etc. are raised

[0035] As an example of the with a Mohs hardness of nine or more abrasive material in the magnetic-recording medium of invention of the 2nd of this invention, a diamond (Mohs hardness 10), a silicon carbide, a boron carbide, a fused alumina, etc. are mentioned. The degree of hardness of a diamond is highly desirable especially.

[0036] the technique of making the magnetic-recording medium which are invention of the 1st of this invention, and the 2nd invention containing an abrasive material -- especially -- limitation -- there is nothing -- other components of a magnetic layer -- also adding -- after [ good ] carrying out and carrying out distributed processing of the abrasive material by the binder resin beforehand, you may add in magnetic coating

[0037] Iron-oxide system ferromagnetic powder, a ferromagnetic metal powder, or tabular hexagonal-ferrite powder can be used for the ferromagnetic powder used for the magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention.

Although the endurance of a magnetic layer became the problem in many cases when the parvus ferromagnetism metal powder and barium ferrite of grain size suitable for the magnetic-recording medium for high-density record were made into ferromagnetic powder especially, by the magnetic-recording medium of this invention, the problem is improved considerably.

[0038] When ferromagnetic powder is a ferromagnetic metal powder, the grain size is desirable, specific surface area is 30 or  $60m^2/g$ , and the microcrystal size for which it is asked from an X-ray diffraction method is 100 or  $300\text{\AA}$  (\*\*\*\*\* \*\* strike loam). Since it becomes impossible for specific surface area to be seldom fully able to correspond to the parvus and high-density record, and to be able to become, to be unable to form the magnetic layer of a smooth field, without the ability fully distributing [ even if it is not much large ], but to correspond to this and high-density record, it is not desirable.

[0039] On the other hand, in the case of tabular hexagonal-ferrite powder, specific surface area is 25 or  $50m^2/g$ , and a tabular ratio is [ 2 or 6, and grain length ] 0.02 or 1.0 micrometers. Since it is the same as that of a ferromagnetic metal powder, even if the grain size is too large and it is too small, high-density record becomes difficult.

[0040] The aforementioned ferromagnetic metal powder needs to include Fe at least, and, specifically, is the metal simple substance or alloy which made Fe, Fe-Co, Fe-nickel, or Fe-nickel-Co the subject. In order to form the magnetic-recording medium of this invention into high recording density, while it is required for grain size to be small as mentioned above, as a magnetic properties, saturation magnetization is  $120\text{emu}/\text{g}$  more than  $110\text{emu}/\text{g}$  desirably  $110\text{emu}/\text{g}$  at

least. Moreover, as a coercive force, it is 900 or more Oes desirably more than 8000e (oersted). And a certain thing of the axial ratio of the grain is [ five or more ] desirable. Furthermore, in order to improve a property, nonmetals, such as B, C, aluminum, Si, and P, may be added during composition. Usually, the layer of an oxide is formed in order to stabilize the grain front face of the aforementioned metal powder chemically.

[0041] As the aforementioned tabular hexagonal ferrite, it is the ferromagnetic which has an easy axis in the orientation perpendicular to the monotonous side by plate-like, and there are a barium ferrite, a strontium ferrite, a lead ferrite, calcium ferrites, or those cobalt substitution products, and the cobalt substitution product of a barium ferrite and the cobalt substitution product of a strontium ferrite are desirable also in especially inside. Furthermore, in order to improve the property if needed, you may add elements, such as In, Zn, germanium, Nb, and V. In order to form the magnetic-recording medium of this invention into high recording density, while it is required to be small as mentioned above in the grain size of the aforementioned tabular hexagonal-ferrite powder, as a magnetic properties, saturation magnetization is 53emu/more than g desirably 50emu/more than g at least. Moreover, as a coercive force, it is desirable that they are 500 or more Oes and 600 Oes or more. a hexagonal ferrite — a long wave — the magnetic grain of others [ case / of long record / output ] — comparing — lowering — coming out — although it is, if the record wavelength of a high frequency band serves as short wavelength record of 1.0 micrometers or less, it will rub from other magnetic grain — carry out — there is the characteristic feature that high power is expectable Furthermore, if it is in a disk-like magnetic-recording medium like a magnetic-recording disk, the output of a circumferential direction is uniform, it is desired for there to be no change, and, for that, it is needed that the amount-of-preferred-orientation ratio within a field is high as much as possible. If a hexagonal ferrite is used as magnetic grain, 0.9 or more high amount-of-preferred-orientation ratios are realizable.

[0042] In addition, the magnetic properties of ferromagnetic powder, such as the amount of saturation magnetization and a coercive force, was set to maximum impression magnetic field 10kOe using VSM-PI (product made from \*\*\*\* industry). Moreover, measurement of specific surface area is based on the BET adsorption method which used can \*\*\*\*\* (made in [ \*\*\*\*\* chromium company ] the U. S.). They are 250 degrees C and the value measured in the nitrogen ambient atmosphere for 30 minutes by BET one point method for BET method after dehydration (partial pressure 0.30).

[0043] As for the water content of these ferromagnetic powder, it is desirable to consider as 0.01 or 2 % of the weight. As for a water content, optimizing according to the modality of binder resin is desirable. It is desirable to optimize with the combination with the binder resin which also uses pH of ferromagnetic powder. Although the domain is 4 or 12, it is 5 or 10 preferably.

[0044] The binder resin which can be used by the magnetic-recording medium of this invention can essentially be used fair, even if it is a magnetic layer and it is a non-magnetic layer. As a binder resin, a well-known thermoplastic system resin, a heat-curing system resin, reaction type resins, and such mixture are used conventionally. As a thermoplastic system resin, a glass transition temperature is [ -100 or 150 degrees C, and number average molecular weight ] 1000 or 200000, and the thing 10000 or 100000, and whose polymerization degree are about 50 or about 1000 preferably.

[0045] As such a binder resin, there are a polymer which contains a vinyl chloride, vinyl acetate, vinyl alcohol, a maleic acid, a \*\*\*\*\* acid, an acrylic ester, a vinylidene chloride, acrylonitrile, a methacrylic acid, a

methacrylic ester, styrene, a butadiene, ethylene, a vinyl butyral, a vinyl acetal, vinyl ether, etc. as a configuration unit or a copolymer, a polyurethane resin, and various rubber system resins.

[0046] Moreover, as thermosetting resin or a reaction type resin, the mixture of phenol resin, an epoxy resin, a polyurethane hardening type resin, a urea-resin, melamine resin, alkyd resin, an acrylic reaction resin, a formaldehyde resin, silicone resin, epoxy-polyamide resin, polyester resin, and an isocyanate prepolymer, the mixture of polyester poliomyelitis-\*\* and a poly-isocyanate, polyurethane, the mixture of a poly-isocyanate, etc. are raised.

[0047] These resins are indicated in detail by the "plastics handbook" of the Asakura bookstore issue. Moreover, it is also possible to use a well-known electron ray hardening type resin for a first pass or the second layer. These examples and the manufacture technique of those are indicated in detail by JP, 62-256219, A.

[0048] Although it can be combined and used, that the above resin is independent, or vinyl chloride resin, a vinyl chloride vinyl acetate resin, a vinyl chloride vinyl acetate vinyl alcohol resin, a vinyl chloride vinyl acetate maleic-anhydride copolymer, a nitrocellulose, the combination of at least one sort chosen out of inside and a polyurethane resin or the thing that combined the poly-isocyanate with these is raised as a desirable thing. The structure of a polyurethane resin can use well-known things, such as polyester polyurethane, polyether polyurethane, polyether polyester polyurethane, polycarbonate polyurethane, polyester polycarbonate polyurethane, and poly-caprolactone polyurethane. The need is embraced in order to acquire more excellent dispersibility and endurance about all the binders shown here. COOM, SO3M, OSO3M, P=O (OM)2, and O-P=O (OM) — two (per above — M — a hydrogen atom —) or it is desirable that it is with \*\* which introduced at least one or more polar groups chosen out of an alkali-metal base, OH and NR2, N+R3 (R is hydrocarbon group) epoxy group, SH, CN, etc. by copolymerization or the addition reaction. The amount of such a polar group is 10-1 or ten - eight mols/g, and is 10-2 or ten - six mols/g preferably.

[0049] As a concrete example of these binders used for this invention, it is uni\*\*\*\*\*-byte company make. VAGH, VYHH, VMCH, VAGF, VAGD, VROH, VYES, VYNC, VMCC, XYHL, XYSG, PKHH, PKHJ, PKHC, PKFE, \*\*\*\* chemical-industry company make, MPR-TA, MPR-TA5, MPR-TAL, MPR-TSN, MPR-TMF, MPR-TS, MPR-TM, 1000W by the electrochemistry company, DX80, DX81, DX82 and DX83, MR110 by Nippon Zeon Co., Ltd., MR100, 400x110A, \*\*\*\*\* N2301, N2302, and N2304 by the Japanese polyurethane company, Dainippon Ink bread-making \*\*\*\*\* T-5105, T-R3080, T-5201, the bar knock D-400, D-210-80, chestnut \*\*\*\*\* 6109 and 7209, Byron UR8200 by Toyobo Co., Ltd., UR8300, UR8600, RV530, RV280, size Japanese energy-ized company make, the \*\*\*\*\* lamins 4020, 5020, 5100, 5300, 9020, 9022, and 7020, the Mitsubishi Kasei Corp. make, MX5004, and Mitsuhiro — formation — shrine make, \*\*\*\*\* SP-150, the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make, the saran F310 and F210, etc. are raised

[0050] the binder used for this invention — the magnetic substance and nonmagnetic fine particles of each class — receiving — 5 or 50% of the weight of a domain — it is preferably used in 10 or 30% of the weight of the domain. When using a vinyl chloride system resin and it uses polyurethane-resin \*\* 5 or 100% of the weight, as for a poly-isocyanate, it is desirable to use in 2 or 100% of the weight of the domain combining these 2 or 50% of the weight.

[0051] In this invention, as for 0.05 or 10kg/cm<sup>2</sup>, and the yield point, 0.05 or 10kg/cm<sup>2</sup> are [ -50 or 100 degrees C, and fracture elongation / fracture stress ] desirable [ a glass transition temperature ] 100 or 2000%, when using polyurethane.

[0052] As a poly-isocyanate which has in this invention and is, the poly-isocyanate generated according to isocyanates, such as tolylene diisocyanate, 4-4'-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, xylylene diisocyanate, naphthylene -1, 5-diisocyanate, ortho toluidine diisocyanate, isophorone diisocyanate, and triphenylmethane triisocyanate, the product with these isocyanates and polyalcohols, and condensation of isocyanates can be used. As a tradename with which these isocyanates are marketed Japanese polyurethane company make, coronate L, coronate HL, coronate 2030, coronate 2031, \*\*\*\*\*-\*\* MR \*\*\*\*\*-\*\* MTL, The Takeda Chemical Industries, Ltd. make, \*\*\*\*\*-\*\* D-102, \*\*\*\*\*-\*\* D-110N, \*\*\*\*\*-\*\* D-200, \*\*\*\*\*-\*\* D-202, the Sumitomo Beyer company make, Desmodur L, Desmodur IL, Desmodur N Desmodur HL, etc. -- it is -- these -- an independent or hardening reactant difference -- using -- the combination beyond two or it -- a first pass -- it can have the second layer and can be

[0053] In addition to this in the magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention, lubricant, an antistatic agent, a dispersant, a plasticizer, an antifungal agent, etc. can be added.

[0054] As lubricant used for the magnetic layer of this invention, a dialkyl polysiloxane (an alkyl is the carbon number 1 or five pieces), a dialkoxy polysiloxane (alkoxy \*\*\*\*\* 1 or four pieces) and a monoalkyl monochrome alkoxy polysiloxane (an alkyl -- a carbon number 1 -- or five pieces) Conductive impalpable-powder; molybdenum disulfide [, such as silicone-oil; graphite ], such as alkoxy \*\*\*\*\* 1 or four pieces, a phenyl polysiloxane, and a phloroalkyl polysiloxane (an alkyl is the carbon number 1 or five pieces), Inorganic \*\*\*\*\*; polyethylene, such as a tungsten disulfide, polypropylene, unsaturation aliphatic hydrocarbon (the compound which n-olefin double bond combined with the carbon of the terminal --) liquefied in plastics impalpable-powder; alpha olefin polymerization object; ordinary temperature, such as a polyethylene vinyl chloride copolymer and a polytetrafluoroethylene The fatty acid ester and the fluorocarbons etc. which consist of the carbon-number abbreviation 20; carbon number 12, 20 a little salt machine nature fatty acids and the carbon number 3, or 12 monovalent alcohol can be used.

[0055] Fatty acid ester is the most desirable especially.

[0056] It becomes the raw material of fatty acid ester. As alcohol, polyhydric alcohol, such as system monoalcohol, such as ethanol, a butanol, a phenol, benzyl alcohol, 2-methyl butyl alcohol, 2-hexyl decyl alcohol, the propylene-glycol monobutyl ether, an ethylene glycol monobutyl ether, the dipropylene-glycol monobutyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, and sec butyl alcohol, ethylene glycol, a diethylene glycol, neopentyl glycol, a glycerol, and a sorbitan derivative, is mentioned.

[0057] Similarly as a fatty acid, aliphatic carboxylic acids or such mixture, such as an acetic acid, a propionic acid, an octanoic acid, 2-ethyl hexanoic acid, a lauric acid, a myristic acid, stearin acid, a palmitic acid, behenic acid, arachin acid, an oleic acid, linolic acid, a linolenic acid, an elaidic acid, and a palmitoleic acid, are mentioned.

[0058] The example as fatty acid ester Butyl stearate, sec-butyl stearate, Isopropyl stearate, butyl oleate, amyl stearate, 3-methyl butyl stearate, 2-ethylhexyl stearate, 2-hexyl \*\*\*\*\* stearate, butyl palmitate, a 2-ethylhexyl millimeter state, Butyl stearate, and mixture of butyl palmitate, butoxy ethyl stearate, 2-butoxy-1-propyl stearate, the thing which acylated the dipropylene-glycol monobutyl ether by stearin acid, The various ester compounds which acylated diethylene-glycol dipalmitate and the hexamethylene diol by the myristic acid, and were made into the diol, such as oleate of a thing and a glycerol, can be mentioned.

[0059] Furthermore, when using a magnetic-recording medium under high humidity,

in order to mitigate hydrolysis of the often produced fatty acid ester, choosing isomerism structures, such as a fatty acid of a raw material and branching/straight chain of alcohol, and \*\*\*\*\*/transformer, and a branch location is made.

[0060] These lubricant is added in the domain of 0.2 or 20 weight section to the binder 100 weight section.

[0061] As lubricant, the following compounds can also be used further. That is, they are a silicone oil, graphite, molybdenum disulfide, a boron nitride, a graphite fluoride, fluorine alcohol, a polyolefine, a polyglycol, an alkyl phosphoric ester, a tungsten disulfide, etc.

[0062] These lubricant can be added also to a non-magnetic layer, and the addition is added in the domain of 0.2 or 20 weight section to all the nonmagnetic powder 100 weight sections. By adding lubricant in a non-magnetic layer, the fraction which run short in a magnetic layer is suppliable. Especially since a limitation has especially this effect in the amount of the lubricant which can hold a magnetic layer when a magnetic layer is as thin as 1 micrometer or less, it is effective.

[0063] Moreover, all or its part of additive used by this invention may be added just before an application, when you may add at any process of a magnetic coating manufacture, for example, it mixes with the magnetic substance before a kneading process, it adds at the kneading process by the magnetic substance, the binder, and the solvent, it adds at a distributed process and it adds after variance.

[0064] As a dispersant which can be used for the magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention A caprylic acid, a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, Stearin acid, behenic acid, an oleic acid, an elaidic acid, linolic acid, the carbon numbers 12, such as a linolenic acid and a \*\*\*\*\* roll acid, or 18 fatty acids (it COOHs R1 --) R1 is the alkali metal (it Lis) of the carbon number 11, 17 alkyls, or the fatty acid of the alkenyl base; above. alkaline earth metal (Mg and calcium --), such as Na and K compound; containing the fluorine of the fatty acid ester of the metallic-soap; above which consists of Ba) -- the amide; polyalkylene oxide alkyl phosphoric ester; lecithin; trialkyl polyolefine oxy-quarternary ammonium salt (an alkyl -- a carbon number 1 -- or five pieces) of the aforementioned fatty acid As for an olefin, ;, such as ethylene and a propylene, etc. is used. In addition, the sulfate etc. is [ other than 12 or more-carbon number higher alcohol and these ] usable. These dispersants are added in the domain of 0.5 or 20 weight section to the binder resin 100 weight section.

[0065] In a magnetic layer, in order to prevent the affixes by electrification, such as dust and dust, you may add carbon black, graphite, a metal powder, etc. as an antistatic agent.

[0066] the content of an antistatic agent -- usually -- 1 of ferromagnetic powder -- or it contains 20% of the weight Since the degree of restoration of ferromagnetic powder will be reduced if the amount of an antistatic agent increases not much, it is not desirable.

[0067] The non-magnetic layer of the magnetic-recording medium of this invention is a layer which makes nonmagnetic powder and a binder resin a subject. As for the proportion of nonmagnetic powder and a binder resin, it is desirable that it is 100:10 or 100:50 in a weight ratio.

[0068] the thickness of a non-magnetic layer -- 0.5 -- or 10 micrometers is 0.5 or 5 micrometers desirably Since it will stop obtaining the magnetic layer of uniform thickness if the thickness of a non-magnetic layer is not much thin, and the hit by the magnetic head will deteriorate if not much thick, it is not desirable.

[0069] Especially the nonmagnetic powder contained in a non-magnetic layer is not

limited, and various kinds of well-known nonmagnetic powder can be used for it from the former. It is effective in prevention of the affix which weakens the electrification nature of the magnetic-recording medium of this invention, and causes dropout especially because a making [ the antistatic agent which can be contained in the magnetic layer mentioned above / contain in a non-magnetic layer ] magnetic layer is thin.

[0070] As conductive grain contained in the aforementioned non-magnetic layer, carbon black is desirable and can use the furnace for rubber, thermal one for rubber, the black for the color, acetylene black, etc. Specific surface area is 5 or 500m<sup>2</sup>/g, and DBP oil absorption is 10 or 1500ml / 100g (DBP oil absorption of carbon black). the dibutyl phthalate was added little by little to carbon black powder, the status of carbon black was observed, making it scour each other, the point of making one lump from the status distributed scatteringly was found out, and the addition (ml) of the dibutyl phthalate at that time was made into DBP oil absorption 0.1 or 1g[/cc] \*\* of a tap density is [ 5mmicro or 300mmu, and PH / 2 or 10, and a water content ] desirable [ a particle diameter ] 0.1 or 10% of the weight. As a concrete example of the carbon black used for this invention, the Cabot Corp. make, BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, and 700, VULCAN XC-72, Asahi carbon company make, # 80, #60, #55, #50, #35, Mitsubishi Kasei industrial company make, #3950B, # 2400B, #2300, #900, #1000#30, #40, #10B, Made in \*\*\*\*\*-Bonn, CONDUCTEXSC, RAVEN 150, 50, 40, 15, \*\*\*\*\* black EC made from lion \*\*\*\*\*, \*\*\*\*\* black ECDJ-500, \*\*\*\*\* black ECDJ-600, etc. are raised for \*\* etc. It does not matter even if it uses what graphite-ized surface [ a part of ] even if it carried out surface treatment of the carbon black with the dispersant etc., or graft-ized and it used it by the resin. Moreover, before adding carbon black in application variance liquid, you may distribute by the binder beforehand.

[0071] In addition, when using carbon black for a magnetic layer, as for the amount to ferromagnetic powder, it is desirable that it is 0.1 or 30 % of the weight. It is desirable 3 or to make a non-magnetic layer contain 20% of the weight to all nonmagnetic powder furthermore. Carbon black has work of antistatic [ of a magnetic layer and a non-magnetic layer ], a coefficient-of-friction reduction, shading nature grant, the enhancement in layer on the strength, etc., and these change with carbon black to use. Therefore, of course, these carbon black used for this invention is possible for using properly according to the purpose on the basis of many properties which changed the modality, an amount, and combination and were shown in the points, such as grain size, oil absorption, an electric conductivity, and pH. The carbon black which can be used is for example, "carbon black handbook" carbon black association editing. It can be made reference. It is desirable that it is \*\*\*\*\*.

[0072] In addition to this as nonmagnetic powder made to contain in a non-magnetic layer, the abrasive material made to contain in the aforementioned magnetic layer can be used.

[0073] Although the grain size of these nonmagnetic powder has 0.01 or desirable 2 micrometers, the nonmagnetic powder with which grain size is different if needed is combinable, or independent nonmagnetic powder can also make a particle size distribution large, and can also give the same effect. 1 or 30m<sup>2</sup>/g of pH is [ 0.3, or 2g /and a water content cc / 2 or 11, and specific surface area ] desirable [ a tap density ] 0.1 or 5% of the weight. Any of the shape of a needle, a globular shape, and a die are sufficient as the configuration of the nonmagnetic powder used for this invention. As a concrete example of the nonmagnetic powder used for this invention, the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, AKP-20, AKP-30, AKP-50, HIT-50, the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make, G5 and G7, S-1, the Toda Kogyo Corp. make, TF-100, TF-120, TF-140, TTby Ishihara

Sangyo Kaisha, Ltd. 055 series, ET300W, STT30 by Titan Kogyo K.K., etc. are raised.

[0074] There is no place which essentially changes the binder resin used for a non-magnetic layer with the thing for magnetic layers, and it can use the same thing.

[0075] Each above constituent is mixed with the organic solvent of a binder resin, distributed processing is carried out by the \*\*\* disperser, and uniform application liquid is created.

[0076] It is not necessarily pure 100% and each material added in a magnetic layer or a non-magnetic layer is an isomer, unreacted object, and side reaction object, a decomposition product, and an oxide in addition to a principal component. The impure part of a grade may be contained. 30 or less % of the weight is desirable still desirable, and these impure parts are 10 or less % of the weight.

[0077] Moreover, all or its part of each material used by this invention may be added just before an application, when you may add at any process which manufactures application liquid, for example, it mixes with the magnetic substance before a kneading process, it adds at the kneading process by the magnetic substance, the binder, and the solvent, it adds at a distributed process and it adds after variance.

[0078] The aforementioned organic solvent used by this invention by arbitrary proportion An acetone, a methyl ethyl ketone, A methyl isobutyl ketone, a diisobutyl ketone, a cyclohexanone, Ketones, such as iso holon and a tetrahydrofuran, a methanol, ethanol, Propanol, a butanol, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, Alcohols, such as a methyl cyclohexanol, methyl acetate, butyl acetate, Ester, such as an isobutyl acetate, an isopropyl acetate, an ethyl lactate, and an acetic-acid glycol The Glico\*\*\*\*\* chill ether, the glycol monoethyl ether, a dioxane, Which glycol-ether system, benzene, toluene, a xylene, cresol, Things, such as chlorinated hydrocarbons, such as aromatic hydrocarbons, such as chlorobenzene, methylene chloride, ethylene chloride, a carbon tetrachloride, chloroform, an ethylene chlorohydrin, and dichlorobenzene, N.N-dimethylformamide, and a hexane, can be used. These organic solvents are not necessarily pure 100%, and impure parts, such as an isomer, unreacted object, and side reaction object, a decomposition product, an oxide, and moisture, may be contained in addition to a principal component. 30 or less % of the weight is desirable still desirable, and these impure parts are 10 or less % of the weight. As long as the organic solvent used by this invention is required, it may change the modality and an amount by the magnetic layer and the non-magnetic layer.

[0079] Although the solvents with high surface tension (a cyclohexanone, dioxane, etc.) are used for the non-magnetic layer application liquid of a lower layer which is in the upper application liquid for magnetic layers with an volatile high solvent, and raises front-face nature, the stability of an application is raised and raising the degree of restoration using the high solvent of a soluble parameter etc. is raised to the non-magnetic layer application liquid of a lower layer as the example, it is undoubted that it is not what was restricted to these examples.

[0080] In a manufacture of the magnetic-recording medium of this invention, the process which manufactures application liquid consists of a kneading process, a distributed process, and a mixed process established before and after these processes if needed at least. Each process may be divided into two or more phases, respectively. You may add all raw materials, such as the magnetic-substance grain used for this invention, a binder resin, an abrasive material, nonmagnetic grain, an antistatic agent, lubricant, and a solvent, in any phase of which process. Moreover, each raw material may be divided at two or more

processes, and you may add. For example, you may divide and supply polyurethane at the mixed process for the viscosity control after a kneading process, a distributed process, and variance.

[0081] Although the conventional well-known manufacturing technology's can be used as a part of process of course in order to attain the purpose of this invention, at a kneading process, the residual magnetic flux density (Br) of the magnetic-recording disk of this invention can be made high by using the thing with strong kneading force, such as a continuity kneader and a pressurized kneader. When using a continuity kneader or a pressurized kneader, kneading processing is carried out in the domain of 15 or 500 weight section to all of magnetic-substance grain and binder resins or its part (however, it is desirable that they are 30% of the weight or more of all binder resins), and the magnetic grain 100 weight section. The detail of these kneading processings is indicated by JP, 1-106388, A and JP, 1-79274, A. \*\* which can be more efficiently produced by using a simultaneous multistory application method which is indicated by JP, 62-212933, A in this invention.

[0082] While the method of application of the non-magnetic layer at the time of manufacturing the magnetic-recording medium of invention of the 1st of this invention and the 2nd invention and a magnetic layer still has the application layer for non-magnetic layers applied on the nonmagnetic base material in a damp or wet condition, it is desirable to adopt the method of application of the so-called wet-on-wet method which applies the application liquid for magnetic layers on it. By adopting this application method, the adhesion of the magnetic layer to a non-magnetic layer can be raised, there is no peeling of a magnetic layer that the thickness of a magnetic layer is very as thin as 1.0 micrometers like this invention, and the magnetic-recording disk which was excellent in the run endurance which dropout seldom produces can be obtained. Furthermore, even if it is thin, the homogeneous high magnetic layer of thickness can be obtained. Probably because a magnetic layer is very thin, the method which applies a magnetic layer on it after applying the application liquid of a non-magnetic layer, drying and forming a non-magnetic layer is not enough as the adhesion of a non-magnetic layer and a magnetic layer, and two-layer seldom becomes one-structure as a layer formed on the nonmagnetic base material in it.

[0083] As the concrete technique of a wet-on-wet application method (1) The gravure application generally used in magnetic coating, a roll application, a blade application, While a lower layer is first applied by the extrusion coater and the layer is still in a damp or wet condition For example, the technique of applying the upper layer by the nonmagnetic base material pressurization type extrusion coater currently indicated by JP, 1-46186, B, JP, 60-238179, A \*\*\*\*\*, and JP, 2-265672, A, (2) By the application head which built in two application liquid dipping slits which are indicated by JP, 63-88080, A, JP, 2-17971, A, and JP, 2-265672, A The technique of applying the upper layer and a lower layer almost simultaneous etc. is mentioned by the extrusion coater with a back up roll currently indicated by the technique of applying the application liquid of a lower layer, and the upper application liquid almost simultaneous, and (3) JP, 2-174965, A.

[0084] In addition, it is desirable to give a shearing force to the application liquid inside an application head by the technique which is indicated by JP, 62-95174, A and JP, 1-236968, A in order to prevent flocculation of the grain distributed in application liquid.

[0085] Moreover, there is a viscoelasticity property (thixotropy) of application liquid as what should be regarded by the wet-on-wet application method. That is, when the difference of the \*\*\* property of the application liquid of the upper layer and a lower layer was large and it applies, like this invention, when the

thickness of the upper magnetic layer is very thin, it is easy for mixture \*\*\*\* of liquid to happen by the interface of the upper application layer and a lower layer application layer, and to cause the problem of the front-face nature of a magnetic layer falling.

[0086] Although it is effective to make the same first the particulate material of the upper layer and a lower layer in order to bring the viscoelasticity property of application liquid close as much as possible, since it is not made, in order to double with the structural viscosity which the structure structure where magnetic grain is formed of magnetism in the application liquid of a magnetic layer brings, in the case of this invention, it is desirable to use the grain which is easy to form structural viscosity like carbon black as nonmagnetic grain of the non-magnetic layer application liquid of a lower layer. Therefore, in this invention, although it is effective that oil absorption uses the parvus carbon black of grain size greatly, it is also effective to use the parvus nonmagnetic grain of grain size other than carbon black simultaneously. For example, by grain, such as titanium oxide 1 micrometer or less and oxidization aluminum, it is easy to become the application liquid with the structural viscosity of grain by moderate flocculation.

[0087] The nonmagnetic base material used for the magnetic-recording medium of this invention can use well-known films, such as polyester, such as polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate, polyolefines, a cellulose triacetate, a polycarbonate, a polyamide, a polyimide, a polyamidoimide, and a polysulfone. You may perform corona discharge processing, a plasma treatment, \*\*\*\*\* processing, heat treatment, dust-removing processing, etc. to these base materials beforehand.

[0088] the thickness of the magnetic-recording medium of this invention -- 1 -- or 100 micrometers is 20 or 85 micrometers desirably

[0089] Moreover, you may prepare the under coat which consists of polyester resin for the enhancement in adhesion etc. between the non-magnetic layers prepared a nonmagnetic base material and on it. such thickness -- usually -- 0.01 -- or 2 micrometers is 0.05 or 0.5 micrometers desirably

[0090] The non-magnetic layer and magnetic layer of a magnetic-recording medium of this invention are prepared in one side or both sides of a nonmagnetic base material.

[0091] In order to attain the purpose of this invention effectively, as for the surface roughness of the aforementioned nonmagnetic base material, it is desirable to use preferably 0.03 micrometers or less of 0.02 micrometers or less of the following [ 0.01 micrometeru ] still preferably with a center line average surface roughness (Ra) and (the cut-off value of 0.25mm). Moreover, as for these nonmagnetic base materials, it is desirable that the aforementioned center line average surface roughness does not only have a big and rough salient of not only the parvus but 1 micrometers or more. Moreover, a surface granularity configuration is freely controlled with the size and amount of a filler which are added by the nonmagnetic base material if needed. As an example of these fillers, organic resin impalpable powders, such as oxides, such as calcium, Si, and Ti, and acrylic besides a carbonate, are raised. F-5 value of the web run orientation of the nonmagnetic base material used for this invention -- desirable -- F-5 value of 5 or 50kg/mm<sup>2</sup>, and the orientation of a web width -- desirable -- 3, or 30kg / mm<sup>2</sup> -- it is -- a web -- F-5 value of the long orientation of a hand is higher than F-5 value of the orientation of a web width the time of making especially a crosswise intensity high, although it is general -- the -- it

[0092] Moreover, preferably, 3% or less, it is still desirable, the rate of a thermal contraction for 1.5% or less and 80 degree-C 30 minutes is desirable, and the rate of a thermal contraction for 100 degree-C 30 minutes of the web run

orientation of the aforementioned nonmagnetic base material and the cross direction is 0.5% or less still desirably 1% or less. As for 5 or 100kg/mm<sup>2</sup>, and an elastic modulus, 100 or 2000kg/mm<sup>2</sup> are [ breaking strength / both directions ] desirable.

[0093] Furthermore, plus \*\*\*\*\* which has thermal resistance, such as epoxy, a polyimide, a polyamide, and a polyimidoamide, as a calender roll which uses the front face of a magnetic layer by pressing processing made smooth is used. Moreover, pressing processing can also be carried out by the metal roll comrade. 70 degrees C or more of the processing temperature of a pressing are 80 degrees C or more still desirably desirably. 200kg /of linear pressure force is [ cm ] 300kg/cm or more still preferably desirably.

[0094] Desirably the surface specific resistance of the magnetic layer side of the magnetic-recording medium of this invention 105, or 5x10<sup>9</sup> ohms / sq, The elastic modulus of a magnetic layer which is extended 0.5% and comes out is desirable, 100 or 2000kg/mm<sup>2</sup>, and breaking strength are desirable, and the elastic modulus of 1 or 30kg/cm<sup>2</sup>, and a magnetic-recording medium the web application orientation and the cross direction The web application orientation, the cross direction -- desirable -- 100 or 1500kg/mm<sup>2</sup>, and remains mileage are desirable, and the rate with a temperature [ all ] of 100 degrees C or less of a thermal contraction is 0.1% or less most desirably 0.5% or less still desirably 1% or less 0.5% or less.

[0095] The remains solvent contained in a magnetic layer is two or less [ 10mg //m ] still desirably, and its one fewer than the remains solvent by which the remains solvent contained in a magnetic layer is contained in a non-magnetic layer is / two or less / 100mg //m ] / desirably desirable.

[0096] A magnetic layer and a non-magnetic layer are desirable, and the voids which a magnetic layer has is below 10 capacity % still desirably below 30 capacity %. Although the one where the voids of a non-magnetic layer is larger than the voids of a magnetic layer is desirable, if the voids of a non-magnetic layer is 5% or more, even if it is small, there is no furnace.

[0097] Although the magnetic-recording medium of this invention has a non-magnetic layer and a magnetic layer, according to the purpose, being presumed easily can change these physical properties by the non-magnetic layer and the magnetic layer. For example, the elastic modulus of a magnetic layer is made high, the elastic modulus of a non-magnetic layer is made lower than a magnetic layer, and the hit by the head of a magnetic-recording medium is improved at the same time it raises run endurance.

[0098] By using the magnetic-recording disk of this invention, it has the advantage that do not fall even if the overwrite property that high-density magnetic recording is possible and it is indispensable to the digital data record medium especially used for a store and read-out in a computer information becomes high-density record [ as / for example, whose shortest record wavelength is 1.5 micrometers or less ], and run endurance does not fall, either.

[0099] The advantage originates in the aforementioned configuration of the layer especially formed on a nonmagnetic base material by the aforementioned characteristic feature brought by the configuration and its manufacture technique of a magnetic disk of this invention, and the aforementioned method of application of the layer.

[0100] Moreover, \*\*\*\*\* when record wavelength short-wavelength-izes, and when track density becomes high, by using the magnetic-recording disk of this invention, there are few cross talks of a signal and record excellent in the separability of a peak shift can be performed. Therefore, recording track width of face is the conditions track density 14 truck / more than 50 micrometers or less and mm, even if the shortest record wavelength carries out record of 1.5

micrometers or less, it excels in the overwrite fitness, and good record and regeneration are possible also for run endurance.

[0101] The following examples and examples of a comparison explain the new characteristic feature of this invention concretely. In addition, it is the "weight sections" that all it is with the "section."

[0102]

[Example]

[Example 1]

(Composition for non-magnetic layers)

Nonmagnetic powder TiO<sub>2</sub> (Ishihara Sangyo TY50) The 90 sections (0.34 micrometers of mean particle diameters, specific-surface-area of 5.9m<sup>2</sup>/g by the BET adsorption method, pH 5.9)

Carbon black (\*\*\*\*\* black EC made from lion \*\*\*\*\*) The ten sections (mean-particle-diameter 30mmicro, DBP oil absorption of 350ml / 100g, and specific-surface-area 950m<sup>2</sup>/g by BET adsorption method)

Vinyl chloride vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer The 14 sections (composition ratio 86:13:1 polymerization degree 400 which contains the polar group of -N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+Cl- 5x10 to 6 eq/g)

Polyester polyurethane resin The five sections (\*\*\*\*\* a \*\* \*\*\*\*\* \*\* recall / cuff \*\* \*\*\*\*\* \*\* \*\*\*\*\* / MDI =0.9/2.6 / 1 -SO<sub>3</sub>Na machine 1x10 -4 eq/g inclusion)

sec \*\*\*\*\* stearate 5 section 2 \*\*\*\*\* 1 \*\*\*\*\* pill stearate 5 section oleic acid 1 section methyl ethyl ketone The 200 sections [0103]

(Composition for magnetic layers)

Ferromagnetic metal powder (composition Fe:nickel=96:4) The 100 sections (coercive-force Hc 16000e, specific-surface-area 58m<sup>2</sup>/g microcrystal size 195A, and saturation magnetization sigma s 130 emu/g grain-size (diameter of major axis) 0.20micro, needlelike ratio 10)

Vinyl chloride system copolymer The 14 sections (-SO<sub>3</sub>Na content:1x10-4eq/g)

Polyester polyurethane resin The three sections (\*\*\*\*\* a \*\* \*\*\*\*\* \*\* recall / cuff \*\* \*\*\*\*\* \*\* \*\*\*\*\* / MDI =0.9/2.6 / 1 -SO<sub>3</sub>Na machine 1x10 -4 eq/g inclusion)

An alpha alumina (AKP[ by Sumitomo Chemical Co., Ltd. ]- 15) The ten sections () [ 0.7 micrometers of mean grain size, ] [ specific-surface-area 3.1m<sup>2</sup>/g carbon black (0.10 micrometers of grain size) ] 0.5 section iso hexa \*\*\*\*\* stearate 6 section oleic acid 2 section methyl ethyl ketone The 200 sections [0104] After kneading each of the above-mentioned constituent for magnetic layers, and a nonmagnetic compatible constituent with a continuity kneader, it was made to be and to distribute with a sand mill. The poly-isocyanate was added to the application liquid of a non-magnetic layer, the 12 sections were added to the obtained distributed liquid at the ten sections and the application liquid of a magnetic layer, the butyl-acetate 40 section was further added to each, it filtered using the VCF which has a 1-micrometer mean aperture, and the object for non-magnetic layer formation and the application liquid for magnetic layer formation were adjusted, respectively. The obtained non-magnetic layer application liquid so that the thickness of the non-magnetic layer after xeransis may be set to 2 micrometers So that the thickness after xeransis of a magnetic layer may be set to 0.45 micrometers in the application liquid for magnetic layers on it A simultaneous multistory application is performed by 62 micrometers in thickness on the polyethylene terephthalate base material whose center line surface roughness is 0.01 micrometers. While both layers are still in a damp or wet condition, again the frequency of 50Hz, and 200 gauss of magnetic field intensities The frequency of 50Hz, It is passed through the inside of two 120 gauss magnetic-field-intensity alternating current magnetic field generators, and

random-orientation processing is performed. After xeransis, Seven steps of calenders performed temperature of 90 degrees C, and it processed with the linear pressure of 300kg/cm, and pierced to 3.5 inch, and after surface polishing processing \*\*\*\*\*, the liner put into 3.5 inch cartridge [ finishing / an installation inside ], added the predetermined mechanism element, and created the sample of 3.5 inch floppy disk.

[0105] In the [example 2] example 1, alpha \*\*\*\*\* used for the magnetic layer was changed into the following, and also the sample of 3.5 inch floppy disk was created on the same conditions as an example 1.

alpha \*\*\*\*\* ( AKP[ by Sumitomo Chemical Co., Ltd. ]- 10) The ten sections 1.0 micrometers of mean grain size, specific surface area 2.1m<sup>2</sup>/g [0106] In the [example 3] example 1, the sample of 3.5 inch floppy disk was created on the same conditions as an example 1 except having applied so that the thickness after drying non-magnetic layer application liquid might be set to 2 micrometers and the upper magnetic layer xeransis thickness might be further set to 0.2 micrometers on it just behind it.

[0107] In the [example 4] example 1, the sample of 3.5 inch floppy disk was created on the same conditions as an example 1 except having changed as follows the addition of alpha \*\*\*\*\* used for the magnetic layer.

Alpha alumina (AKP[ by Sumitomo Chemical Co., Ltd. ]- 15) The three sections 0.7 micrometers of mean grain size, specific surface area 3.1m<sup>2</sup>/g [0108] In the [example 5] example 1, the sample of 3.5 inch floppy disk was created except having changed as follows the addition of alpha \*\*\*\*\* used for the magnetic layer.

Alpha alumina (AKP[ by Sumitomo Chemical Co., Ltd. ]- 15) The 18 sections 0.7 micrometers of mean grain size, specific surface area 3.1m<sup>2</sup>/g [0109] In the [example 1 of comparison] example 1, the sample of 3.5 inch floppy disk was created on the same conditions as an example 1 except having changed as follows alpha \*\*\*\*\* used for the magnetic layer.

Sumitomo Chemical Co., Ltd. make HIT-50 The ten sections 0.25 micrometers of mean grain size, specific surface area 8.5m<sup>2</sup>/g [0110] In the [example 2 of comparison] example 3, the sample of 3.5 inch floppy disk was created on the same conditions as an example 1 except having changed into the following alpha \*\*\*\*\* used for the magnetic layer.

Alpha alumina (HIT[ by Sumitomo Chemical Co., Ltd. ]- 100) The ten sections 0.06 micrometers of mean grain size, specific surface area 26m<sup>2</sup>/g [0111] In the [example 3 of comparison] example 1, the sample of 3.5 inch floppy disk was created on the same conditions as an example 1 except having removed alpha \*\*\*\*\* from composition of a magnetic layer.

[0112] In the [example 6] example 1, only as for nonmagnetic application liquid, the thickness after drying on a base material performed xeransis and calender processing on condition that the example 1 after the application so that it might be set to 2 micrometers. Then, it applied so that the thickness after drying a magnetic layer on the non-magnetic layer might be set to 0.45 micrometers, and while the application layer of a magnetic layer had the damp or wet condition, the sample of 3.5 inch floppy disk was created for a random orientation, xeransis, and calender processing on the same conditions as an example 1.

[0113] In the [example 4 of comparison] example 1, except that the thickness after xeransis of a magnetic layer was made to be set to 1.2 micrometers, the sample of 3.5 inch floppy disk was created on the same conditions as an example 1.

[0114] In the [example 5 of comparison] example 1, the sample of 3.5 inch floppy disk was created on the same conditions as an example 1 except having applied only the magnetic layer on the same conditions as an example 1, without forming a

non-magnetic layer.

[0115] The following measurement conditions estimated the sample of the floppy disk of 3.5 inches created as mentioned above.

[0116] (Amount-of-preferred-orientation ratio) The magnetic field of Hm10kOe was applied and measured using the oscillating sample type fluxmeter (\*\*\*\* industrial company make), and the magnetic field was rotated for the sample to 0 times or 360 degrees every 10 degrees, it asked for the square shape ratio, the value which \*\*ed the minimum value of the square shape ratio at maximum was computed, and it considered as the amount of preferred orientation.

[0117] (Measurement of a regeneration output) Using the disk testing-device SK606B type made from the Tokyo engineering, \*\* for metal in gap heads of 0.45 micrometers of gap lengths, and after recording in a position with a radius of 24.6mm on the record frequency of 625kHz, respectively, the regeneration output of a head amplification machine was measured with the Textronix oscilloscope 7633 type. The relative value showed, having used the output of an example 1 as 100.

[0118] (Modulation) It is maximum Vmax and minimum value Vmin  $\times \frac{1}{(V_{max}-V_{min})} (V_{max}+V_{min})$  100 (weight %) [ in / the same conditions as measurement of a regeneration output and equipment are used, and / 1 round of a regeneration wave ]

The \*\* type was substituted and asked.

[0119] (Overwrite property) Immediately after being a position with a radius of 39.5mm, recording 312.5kHz on the sample demagnetized [ alternating current ] using the above-mentioned testing device and measuring the output 01 of 312.5kHz component (dB) by TR4171 type spectrum analyzer by ADVANTEST CORP., overwrite of the 1MHz is carried out, and an overwrite property is overwrite from the output 02 of 312.5kHz component at that time (dB). 02-01 (dB) was calculated.

[0120]

---

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05197946 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 08 . 93**

(51) Int. Cl

**G11B 5/708  
G11B 5/706  
G11B 5/82**

(21) Application number: **04006574**

(22) Date of filing: **17 . 01 . 92**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **ENDO YASUSHI  
HAYAKAWA SATORU  
NIITSUMA KAZUHIRO  
KOJIMA MASAYA  
KAWAMATA TOSHIO**

**(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a magnetic recording medium excellent in electromagnetic transducing characteristics and overwriting characteristics and having satisfactory running durability by forming a magnetic layer and incorporating an abrasive material having  $\geq 6$  Mohs scale and a larger average particle diameter than the thickness of the magnetic layer into the magnetic layer.

**CONSTITUTION:** A nonmagnetic layer based on nonmagnetic powder and a resin binder and a magnetic layer based on ferromagnetic powder and a resin binder are successively formed on a nonmagnetic substrate. The

thickness of the magnetic layer is  $\leq 1.0 \mu\text{m}$ . The substrate is coated with a coating liq. for the nonmagnetic layer, and while the formed layer is in a wet state, the coated substrate is further coated with a coating liq. for the magnetic layer. An abrasive material having  $\geq 6$  Mohs scale and a larger average particle diameter than the thickness of the magnetic layer is incorporated into the magnetic layer. A magnetic recording medium excellent in electromagnetic transducing characteristics and overwriting characteristics, having satisfactory running durability and especially optimum for a high capacity magnetic recording disk is obtnd.

**COPYRIGHT:** (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-197946

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> G 11 B	識別記号 5/708 5/706 5/82	府内整理番号 7215-5D 7215-5D 7303-5D	F I	技術表示箇所
------------------------------------	--------------------------------	---	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数 5(全 15 頁)

(21)出願番号 特願平4-6574	(71)出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日 平成4年(1992)1月17日	(72)発明者 遠藤 靖 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内
	(72)発明者 早川 悟 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内
	(72)発明者 新妻 一弘 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】 電磁変換特性が良好でかつ走行耐久性に優れる高密度記録・高容量の磁気記録媒体、特に、高記録密度での重ね書き特性に優れ、記録容量が大きい磁気記録ディスクに好適な磁気記録媒体を提供する。

【構成】 厚さが1.0 μm以下であり、非磁性支持体上に非磁性層用塗布液を塗布して、その塗布層が潤湿状態にあるうちに、その上に磁性層用塗布液を塗布することにより形成された磁性層であって、モース硬度6以上でかつ磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤もしくはモース硬度9以上である研磨剤を含有する磁性層を有する磁気記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層及び強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成されている磁気記録媒体において、該磁性層の厚さは1.0μm以下であり、前記磁性層は、前記非磁性支持体上に前記非磁性層用塗布液を塗布して、その塗布層が湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層用塗布液を塗布することにより形成されたものであり、さらに前記磁性層中にモース硬度6以上でかつ前記磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 非磁性支持体上に非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層及び強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成されている磁気記録媒体において、該磁性層の厚さは1.0μm以下であり、前記磁性層は、前記非磁性支持体上に前記非磁性層用塗布液を塗布して、その塗布層が湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層用塗布液を塗布することにより形成されたものであり、さらに前記磁性層中にモース硬度9以上である研磨剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項3】 前記強磁性粉末が強磁性金属粉末もしくは強磁性六方晶系フェライト粉末である請求項1～請求項2のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記非磁性層中の前記非磁性粉末の少なくとも一部がカーボンブラックである請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記磁性層中における前記強磁性粉末の粒子の配向度比が0.85以上であって、形状がディスク状である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高密度磁気記録媒体に関し、特に、高容量のデータ記録用の磁気ディスクに適した磁気記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が可能であること、信号の電子化が容易であり周辺電子機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピューター用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用されてきた。そして、機器の小型化、記録再生信号の高品位化、記録の長時間化、記録容量の増大等の要求に対応するために、記録媒体に対しては記録密度のより一層の向上が常に望まれてきた。

【0003】そのため、磁性体の改良、磁性層の表面性の改良、磁性層中における磁性体粒子の分散性や充填度の向上等の方策が試みられてきた。

【0004】また、記録再生時の厚み損失や自己減磁を軽減して出力を高めるために、磁性層の厚さを1.0μm以下に薄くする手段が、磁気記録媒体の高密度化及び高容量化の手段として有効である。特に、磁性層の薄層化は、ビデオ用途にあっては、ハイビジョン対応のVTR用のビデオテープとして、また、近年のパソコンの普及、アプリケーション・ソフトの高度化、処理情報の増大の動向から10Mバイト以上の高容量化が強く要求されるようになってきたフロッピーディスク等のディジタル記録用の磁気記録ディスクにおいても磁気ヘッドの挿入位置化に合わせて磁気記録媒体を高容量化する上で、出力の向上と共に重ね書き特性の改良の面でも重要な要素となっている。即ち、通常、フロッピーディスク等のコンピューター用途の磁気記録媒体においては、記録波長の異なる記録信号の重ね書き（オーバーライト）が必要であるが、従来は、周波数で2倍の関係にある2種類の信号、1f及び2f信号のオーバーライトができれば良かったが、最近強く要望されている10M以上の高容量の磁気記録ディスクに対しては、記録波長が短くなつただけではなく、RLL信号などの周波数比3:8の領域にある複数の信号のオーバーライトが要求されている。記録波長が短く、記録周波数の差が大きい信号を使用した場合、記録波長の短い信号を記録波長が長い信号の上に重ね書き（オーバーライト）をうまく行うためには、前記の特開昭58-122623号公報、特開昭61-74137号公報等に開示されてるように、単に磁性層の磁気特性を向上させるだけでは限界があった。

【0005】すなわち、今までの1.0μm以上の厚さの磁性層では、先に記録されているより長い波長の記録信号の上により短い記録信号を重ね書きしても磁力線が磁性層の深いところまで達しないために、先に記録されたより長い波長の信号が消去できないのである。

【0006】一方、磁性層が薄くなると従って磁性層は剥離し易くなり、剥離した磁性層が新たなドロップアウトの発生要因となるのでこの問題にも対処する必要がある。磁性層の剥離の問題は、非磁性支持体との間に非磁性層を形成しても免れることはできなかった。特にこの磁性層の剥離の問題は、層を形成する際の塗布方法を下層が乾燥してから上層を塗布するいわゆる逐次重層塗布の場合に顕著であった。

【0007】塗布方法として、例えば、特開昭63-191315号公報等に開示されている非磁性支持体上に塗布された非磁性層が湿潤状態にあるうちに磁性層用塗布液を塗布するウェット・オン・ウェット塗布方式で塗布すると磁性層の剥離の問題はかなり軽減される。

【0008】磁気記録媒体の耐久性を高めるために研磨剤を余り多く含有させると磁性層が薄いために強磁性粉末の充填度がもともと低いので電磁変換特性が高くできず、結果的に高密度、高容量の磁気記録媒体が得られ難かった。

【0009】磁性層中に研磨剤を添加する方法としては、多數提案されている。例えば、モース硬度が高い粒子を磁性層中に研磨剤として添加した磁気記録媒体が特開昭57-179945号公報、特開昭62-92127号公報、特公昭58-45088号公報に、また、粒子サイズとモース硬度を特定した粒子を研磨剤として磁性層に添加した添加した磁気記録媒体が特公昭49-39402号公報、特公昭55-15771号公報、特開昭57-162129号公報に記載されている。

【0010】しかしながら、これらの方法はいずれも磁性層が比較的厚いことを前提とした技術であり、厚さが1μm以下の比較的薄い磁性層に適用すると磁性層の表面性が低下したり、また、前記のウェット・オン・ウェット方式で磁性層を塗布すると研磨剤の効果が充分に生かされないという問題があった。

【0011】厚さが薄い磁性層に研磨剤を添加する技術としては、特開昭62-89223号公報に、モース硬度が6以上で磁性層の厚さの0.4乃至0.65倍の平均粒子径を有する研磨剤を添加した磁気ディスクが記載されている。

【0012】しかしながら、この方法では、ウェット・オン・ウェット方式で磁性層を形成する場合には、研磨剤が有效地に機能しないという問題があった。

【0013】耐久性の問題は、特に、磁性層の強磁性粉末が磁気特性が優れている強磁性金属もしくは六方晶系フェライトになると低下する傾向にあった。

【0014】さらに、近年の磁気記録媒体の民生分野への普及にともなって、その使用環境条件が著しく広くなるとともに大きな問題になってきた。即ち、8ミリビデオなどのビデオカメラ用途ではあらゆる環境条件下にある戸外で使用されることが多く、また、コンピューター用途のフロッピーディスクなどの磁気記録ディスクでは、環境条件もさることながら長時間使用されることが多いとなっている。また、フロッピーディスクなどでは媒体をカートリッジやジャケットに装填して使用されるが、カートリッジやジャケットの内側に設けられた不織布からなるライナーと磁性層が接触するのでそれに対する耐久性も必要となる。

【0015】以上のように、磁気記録媒体の高密度記録化、高容量化にとって磁性層を1μm以下に薄くすることが有効であるが、それに伴う磁性層の耐久性の低下に対処するための有効な手段はいまだ提案されていない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、電磁変換特性が良好でかつ走行耐久性に優れる高密度記録・高容量の磁気記録媒体を提供することであり、特に、高記録密度での重ね書き特性に優れ、記録容量が大きい磁気記録ディスクに好適な磁気記録媒体を提供することである。

## 【0017】

【課題を解決するための手段】前記本発明の目的は、非磁性支持体上に非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層及び強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成されている磁気記録媒体において、該磁性層の厚さは1.0μm以下であり、前記磁性層は、前記非磁性支持体上に前記非磁性層用塗布液を塗布して、その塗布層が湿润状態にあるうちに、その上に前記磁性層用塗布液を塗布することにより形成されたものであり、さらに前記磁性層中にモース硬度6以上でかつ前記磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体である第1の発明もしくは非磁性支持体上に非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層及び強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成されている磁気記録媒体において、該磁性層の厚さは1.0μm以下であり、前記磁性層は、前記非磁性支持体上に前記非磁性層用塗布液を塗布して、その塗布層が湿润状態にあるうちに、その上に前記磁性層用塗布液を塗布することにより形成されたものであり、さらに前記磁性層中にモース硬度9以上である研磨剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体である第2の発明により達成することができる。

【0018】本発明の磁気記録媒体においては、非磁性支持体上に少なくとも非磁性層及び磁性層がこの順で形成されており、前記磁性層は1μmと薄いので、厚み損失などによる出力の低下が少なくすることができ、且つコンピューター用途の磁気記録ディスクにおいて記録波長を短くするときに問題となる重ね書き特性も良好であるので高密度記録媒体として、さらに高容量の磁気記録ディスクとして好適な媒体である。また磁性層の下層に非磁性層を形成することにより、磁性層を単独で非磁性支持体上に形成する場合よりも磁性層の厚さなどの均一性が優れている。

【0019】そして、モース硬度が6以上で磁性層中に磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤もしくはモース硬度9以上の研磨剤を含有させることにより、磁性層が1μmと薄くなると問題となる耐久性の低下が改良された磁気記録媒体とができるのである。

【0020】本発明の磁気記録媒体は、非磁性層の塗布液がまだ湿润状態にあるうちに、磁性層の塗布液をその非磁性層用塗布層の上に塗布して製造されるので、厚さが均一な磁性層が得られ且つ磁性層の厚さが薄いと問題となる密着性が改良されている。

【0021】特に、本発明の第1の発明では、磁性層中に含有させる研磨剤の平均粒子径が磁性層の厚さよりも大きくとも、非磁性層用塗布層が湿润状態にあるうちに磁性層用塗布液がその上に塗布されるので非磁性層の方にも磁性層中の研磨剤粒子の一部が入り込むので、磁性層の表面に研磨剤粒子が突出することによる磁性層の表

面性の低下がなく、それでいて磁性層表面に研磨剤粒子が存在するようであり良好な電磁変換特性であって、耐久性も優れた磁気記録媒体を得ることができる。また、本発明の第2の発明にあっては、磁性層中に含有する研磨剤は、磁性層の厚さよりも必ずしも大きい必要ではなく、平均粒子径の小さいものが使用できるので、湿润状態で磁性層用塗布液と非磁性層用塗布液を接触させても双方の液の界面の乱れが生じ難くなり、結果として得られる磁性層の表面性を高めることができる。

【0022】また、本発明の磁気記録媒体の磁性層中に第1の発明における研磨剤と第2の発明における研磨剤とを混合して使用しても良い。

【0023】本発明の磁気記録媒体の磁性層の厚さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.05$ 乃至 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.1$ 乃至 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。磁性層の厚さが厚くなると、出力が低下したり、重ね書き特性も低下するので好ましくない。また、磁性層の厚さが薄くなると均一な厚さの磁性層が得られなくなり、また出力も低下するので好ましくない。

【0024】本発明の磁気記録媒体の磁性層には、モース硬度が6以上であって磁性層の厚さよりもその平均粒子径が大きい研磨剤もしくはモース硬度9以上である研磨剤を含有させる。即ち、本発明の磁気記録媒体の磁性層に含有している研磨剤のモース硬度は6以上であることが好ましいが、モース硬度が9に満たない場合は、その平均粒子径を磁性層の厚さよりも大きくすることが好ましい。モース硬度が9以上で有れば、その平均粒子径を磁性層の厚さよりも必ずしも大きくする必要はない。

【0025】従って、本発明の磁気記録媒体の磁性層が含有する研磨剤の平均粒子径は、そのモース硬度が9未満である場合は、磁性層の厚さよりも大きいことが好ましく、更に磁性層の厚さの1.1倍以上であることが好ましい。

【0026】また、モース硬度が9以上である場合は、研磨剤の硬度が充分に高いのでその平均粒子サイズに特に制限はないが、それでも磁性層の厚さよりも大きいことが望ましい。

【0027】本発明の磁気記録媒体の磁性層中に含有される研磨剤の平均粒子径は、 $0.05$ 乃至 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2$ 乃至 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ である。研磨剤の平均粒子径が小さくなり、磁性層の厚さよりも小さくなると磁気記録媒体の耐久性が低下し、また、耐久性を保つためにより多くの研磨剤を含有せることが必要となり、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることが難しくなる。

【0028】モース硬度9以上の研磨剤を添加する場合は、平均粒子径が磁性層の厚さよりも小さくてもよく、硬度が高く研磨能力が大きいのでむしろ磁性層の厚さよりも小さくして強磁性粉末の充填率を高める点及び磁性層の表面性を高めることも期待できる。そして、本発明では双方の塗布液が湿润状態で接触するので、研磨剤の

平均粒子径が小さい方がその界面での乱れを軽減して表面性の優れた磁性層を得易いという点で有利である。従って、本発明の第2の発明における研磨剤の平均粒子径は、磁性層の厚みの $0.25$ 乃至 $2.0$ 倍、望ましくは $0.5$ 乃至 $1.5$ 倍である。平均粒子径が余り小さいと充分な耐久性が得られず、また、余り大きいと磁性層の表面性が低下したりするので望ましくない。

【0029】本発明の第1の発明における磁気記録媒体の磁性層中における磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤の含有量は、強磁性粉末に対して $1$ 乃至 $20$ 重量%であり、望ましくは $3$ 乃至 $18$ 重量%である。また、第2の発明の磁気記録媒体におけるモース硬度9以上の研磨剤の含有量は、強磁性粉末に対して $0.01$ 乃至 $10$ 重量%であり、望ましくは $0.1$ 乃至 $6$ 重量%である。

【0030】含有量が余り多くなると、磁性層の表面性が低下し、強磁性粉末の充填度が低下するので磁気記録媒体の電磁変換特性が低下し、また余り少ないと磁気記録媒体の耐久性が低下するので望ましくない。本発明の第2の発明においても、研磨剤の使用量は、更に少ない量で比較的大きな効果を得ることができる。

【0031】本発明の磁気記録媒体の磁性層に含有せらる研磨剤としては、従来から公知の種々の研磨剤を使用することができる。

【0032】本発明の第1の発明におけるモース硬度が6以上で磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤としては、例えば、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、溶融アルミナ、炭化珪素、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、コランダム、人造コランダム、ダイヤモンド、人造ダイヤモンド、ザクロ石、エメリー(主成分:コランダムと磁鐵鉱)等が挙げられる。

【0033】中でも、アルミナは、磁気ヘッドと磁性層の間における摩擦係数の変動を軽減して、いわゆるスティック・スリップに対しても安定な特性の磁気記録媒体を得ることができる。

【0034】アルミナの具体的な例としては、住友化学社製、AKP-10、AKP-12、AKP-15、20、AKP-30、AKP-50、AKP-1520、AKP-1500、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、酸化クロムK、上村工業社製UB40B、不二見研磨剂社製WA8000、WA10000、戸田工業社製TF180などが上げられる。

【0035】本発明の第2の発明の磁気記録媒体におけるモース硬度9以上の研磨剤の具体例としては、ダイヤモンド(モース硬度10)、炭化珪素、炭化ホウ素、溶融アルミナ等が挙げられる。中でもダイヤモンドは、硬度が高く望ましい。

【0036】本発明の第1の発明及び第2の発明である

磁気記録媒体に研磨剤を含有させる方法に特に限定はなく、磁性層の他の成分と共に添加しも良いし、研磨剤をあらかじめ結合剤樹脂で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。

【0037】本発明の磁気記録媒体の磁性層に使用する強磁性粉末は、酸化鉄系強磁性粉末、強磁性金属粉末もしくは板状六方晶系フェライト粉末等が使用できる。中でも、高密度記録用の磁気記録媒体に適した、粒子サイズの小さい強磁性金属粉末やバリウムフェライトを強磁性粉末とする場合、磁性層の耐久性が問題となることが多かったが、本発明の磁気記録媒体ではその問題がかなり改良されている。

【0038】強磁性粉末が強磁性金属粉末の場合、その粒子サイズは、望ましくは比表面積は30乃至60m<sup>2</sup>/gであってX線回折法から求められる結晶子サイズが100乃至300Å（オングストローム）である。比表面積が余り小さくと高密度記録に充分に対応できなくなり、又余り大きくても分散が充分に行えずには平滑な面の磁性層が形成できずこれまで高密度記録に対応できなくなるので好ましくない。

【0039】一方、板状六方晶系フェライト粉末の場合、比表面積は25乃至50m<sup>2</sup>/gであって、板状比が2乃至6、粒子長が0.02乃至1.0μmである。強磁性金属粉末と同じ理由からその粒子サイズが大きすぎても小さすぎても高密度記録が難しくなる。

【0040】前記強磁性金属粉末は、少なくともFeを含むことが必要であり、具体的には、Fe、Fe-Co、Fe-Ni又はFe-Ni-Coを主体とした金属単体あるいは合金である。本発明の磁気記録媒体を高記録密度化するために、前記のように粒子サイズが小さいことが必要であると同時に磁気特性としては、飽和磁化は少なくとも110emu/g以上、望ましくは120emu/g以上である。又抗磁力としては、800Oe（エルステッド）以上、望ましくは900Oe以上である。そして、その粒子の軸比は5以上あることが望ましい。更に特性を改良するために、組成中にB、C、A1、Si、P等の非金属が添加されることもある。通常、前記金属粉末の粒子表面は、化学的に安定させるために酸化物の層が形成されている。

【0041】前記板状六方晶系フェライトとしては、平板状でその平板面に垂直な方向に磁化容易軸がある強磁性体であって、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライト、あるいはそれらのコバルト置換体等があり、中でも特にバリウムフェライトのコバルト置換体、ストロンチウムフェライトのコバルト置換体が好ましい。更に必要に応じてその特性を改良するためにIn、Zn、Ge、Nb、V等の元素を添加してもよい。本発明の磁気記録媒体を高記録密度化するために、前記板状六方晶フェライト粉末の粒子サイズを前記のように小さいことが必要であると

同時に磁気特性としては、飽和磁化は少なくとも50emu/g以上、望ましくは53emu/g以上である。又抗磁力としては、500Oe以上、600Oe以上であることが望ましい。六方晶系フェライトは、長波長記録の場合は出力は他の磁性粒子に比較して低めではあるが高周波域の記録波長が1.0μm以下の短波長記録となると、他の磁性粒子よりもむしろ高出力が期待できるという特徴がある。更に、磁気記録ディスクのような円盤状磁気記録媒体にあっては、円周方向の出力が均一で変動がないことが望まれ、そのためには面内配向度比ができるだけ高いことが必要となる。六方晶系フェライトを磁性粒子として使用すると0.9以上の高い配向度比が実現できる。

【0042】なお、飽和磁化量及び抗磁力等の強磁性粉末の磁気特性は、VSM-P1（東英工業製）を用い最大印加磁場10kOeとした。また比表面積の測定はセンター・ソーブ（米国、センタークロム社製）を用いた BET法によるものである。250°C、30分間窒素雰囲気で脱水後BET一点法（分圧0.30）で測定した値である。

【0043】これら強磁性粉末の含水率は0.01乃至2重量%とするのが好ましい。含水率は結合剤樹脂の種類によって最適化するのが好ましい。強磁性粉末のpHも用いる結合剤樹脂との組み合わせにより最適化するのが好ましい。その範囲は4乃至12であるが好ましくは5乃至10である。

【0044】本発明の磁気記録媒体で使用できる結合剤樹脂は、磁性層であっても非磁性層であっても本質的に区別なく使用することができる。結合剤樹脂としては従来公知の熱可塑系樹脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂これららの混合物が使用される。熱可塑系樹脂としては、ガラス転移温度が-100乃至150°C、数平均分子量が1000乃至200000、好ましくは10000乃至100000、重合度が約50乃至1000程度のものである。

【0045】このような結合剤樹脂としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0046】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンと

ポリイソシアネートの混合物等があげられる。

【0047】これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を第一層、または第二層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号公報に詳細に記載されている。

【0048】以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、ニトロセルロース、中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためにには必要に応じ、COOM、SO<sub>M</sub>、OSO<sub>M</sub>、P=O(OM)<sub>2</sub>、O-P=O(OM)<sub>2</sub>、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、OH、NR<sup>2</sup>、N<sup>+</sup>R<sup>3</sup>(Rは炭化水素基)エポキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は10<sup>-1</sup>乃至10<sup>-5</sup>モル/gであり、好ましくは10<sup>-1</sup>乃至10<sup>-5</sup>モル/gである。

【0049】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TA L、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、日本ゼオン社製MR110、MR100、400X110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスピング6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR8600、RV530、RV280、大日精化社製、ダイフレミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製、サンプレンSP-150、旭化成社製、サランF310、F210などがあげられる。

【0050】本発明に用いられる結合剤は各層の磁性体

および非磁性粉体に対し、5乃至50重量%の範囲、好ましくは10乃至30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5乃至100重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2乃至50重量%、ポリイソシアネートは2乃至100重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。

【0051】本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50乃至100°C、破断伸びが100乃至2000%、破断応力は0.05乃至10k g/cm<sup>2</sup>、降伏点は0.05乃至10kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。

【0052】本発明にもちいるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4-4'ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネットL、コロネットHL、コロネット2030、コロネット2031、ミリオネットMRミリオネットMTL、武田薬品社製、タケネットD-102、タケネットD-110N、タケネットD-200、タケネットD-202、住友バイエル社製、デスマジュールL、デスマジュールIL、デスマジュールNデスマジュールHL等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで第一層、第二層とももちいることができる。

【0053】本発明の磁気記録媒体の磁性層中には、そのほか、潤滑剤、帯電防止剤、分散剤、可塑剤、防黴剤等が添加できる。

【0054】本発明の磁性層に使用する潤滑剤としては、ジアルキルボリシロキサン(アルキルは炭素数1乃至5個)、ジアルコキシボリシロキサン(アルコキシは炭素数1乃至4個)、モノアルキルモノアルコキシボリシロキサン(アルキルは炭素数1乃至5個、アルコキシは炭素数1乃至4個)、フェニルボリシロキサン、フロロアルキルボリシロキサン(アルキルは炭素数1乃至5個)などのシリコンオイル；グラファイト等の導電性微粉末；二硫化モリブデン、二硫化タンゲスタンなどの無機粉末；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン塩化ビニル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック微粉末；α-オレフィン重合物；常温で液状の不飽和脂肪族炭化水素(n-オレフィン二重結合が末端の炭素に結合した化合物、炭素数約20)；炭素数12乃至20個の一塩基性脂肪酸と炭素数3乃至12個の一価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、フル

オロカーボン類等が使用できる。

【0056】中でも脂肪酸エステルが最も好ましい。

【0056】脂肪酸エステルの原料となるアルコールとしてはエタノール、ブタノール、フェノール、ベンジルアルコール、2-メチルブチルアルコール、2-ヘキシルデシルアルコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、s-ブチルアルコール等の系モノアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオベンチルグリコール、グリセリン、ソルビタン誘導体等の多価アルコールが挙げられる。

【0057】同じく脂肪酸としては酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、アラキン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸等の脂肪族カルボン酸またはこれらの混合物が挙げられる。

【0058】脂肪酸エステルとしての具体例は、ブチルステアレート、sec-ブチルステアレート、イソブリューステアレート、ブチルオレエート、アミルステアレート、3-メチルブチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-ヘキシルデシルステアレート、ブチルパルミテート、2-エチルヘキシルミリスティート、ブチルステアレートとブチルパルミテートの混合物、ブトキシエチルステアレート、2-ブトキシ-1-ブロビルステアレート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルをステアリン酸でアシル化したもの、ジエチレングリコールジパルミテート、ヘキサメチレンジオールをミリスチン酸でアシル化してジオールとしたもの、グリセリンのオレエート等の種々のエステル化合物を挙げることができる。

【0059】さらに、磁気記録媒体を高湿度下で使用するときしばしば生ずる脂肪酸エステルの加水分解を軽減するために、原料の脂肪酸及びアルコールの分岐／直鎖、シス／トランス等の異性構造、分岐位置を選択することがなされる。

【0060】これらの潤滑剤は結合剤100重量部に対して0.2乃至20重量部の範囲で添加される。

【0061】潤滑剤としては、更に以下の化合物を使用することもできる。即ち、シリコンオイル、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ほう素、弗化黒鉛、フッ素アルコール、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステル、二硫化タンゲスタン等である。

【0062】これら潤滑剤は非磁性層にも添加することができ、その添加量は全非磁性粉末100重量部に対して0.2乃至20重量部の範囲で添加される。潤滑剤を非磁性層中に添加することにより、磁性層中に不足する部分を補うことができる。特に、この効果は、磁性層が

1 μm以下と薄い場合に磁性層が保持できる潤滑剤の量に限界があるので特に有効である。

【0063】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。

【0064】本発明の磁気記録媒体の磁性層に使用できる分散剤としては、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸等の炭素数12乃至18個の脂肪酸( $R_1 COOH$ 、 $R_1$ は炭素数11乃至17個のアルキルまたはアルケニル基)；前記の脂肪酸のアルカリ金属(Li、Na、K等)またはアルカリ土類金属(Mg、Ca、Ba)からなる金属石鹼；前記の脂肪酸エステルの沸点を含有した化合物；前記脂肪酸のアミド；ボリアルキレンオキサイドアルキルリン酸エステル；レシチン；トリアルキルボリオレフィンオキシ第四級アンモニウム塩(アルキルは炭素数1乃至5個、オレフィンはエチレン、プロピレンなど)；等が使用される。この他に炭素数12以上の高級アルコール、及びこれらの他に硫酸エステル等も使用可能である。これらの分散剤は結合剤樹脂100重量部に対して0.5乃至20重量部の範囲で添加される。

【0065】磁性層には、帯電によるゴミや埃などの付着物を防止するためにカーボンブラックやグラファイト、金属粉等を帯電防止剤として添加してもよい。

【0066】帯電防止剤の含有量は、通常、強磁性粉末の1乃至20重量%含有される。帯電防止剤の量が余り多くなると強磁性粉末の充填度を低下させるので好ましくない。

【0067】本発明の磁気記録媒体の非磁性層は、非磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする層である。非磁性粉末と結合剤樹脂の比率は、重量比で100:10乃至100:50であることが望ましい。

【0068】非磁性層の厚さは、0.5乃至10 μm、望ましくは0.5乃至5 μmである。非磁性層の厚さが余り薄いと、均一な厚さの磁性層が得られなくなり、また余り厚いと磁気ヘッドとの当たりが劣化するので好ましくない。

【0069】非磁性層中に含有される非磁性粉末は、特に限定されることではなく、従来から公知の各種の非磁性粉末が使用できる。中でも、前述した磁性層中に含有することのできる帯電防止剤を非磁性層中に含有させることと磁性層が薄いために本発明の磁気記録媒体の帯電性を弱めドロップ・アウトの原因となる付着物の防止に有効である。

【0070】前記非磁性層中に含有する導電性粒子とし

ては、カーボンブラックが望ましく、ゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5乃至500m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は10乃至1500ml/100g（カーボンブラックのDBP吸油量は、カーボンブラック粉末にジブチルフタレートを少しづつ加え、練り合わせながらカーボンブラックの状態を観察し、ばらばらに分散した状態から一つの塊をなす点を見いだし、その時のジブチルフタレートの添加量（ml）をDBP吸油量とした。）、粒子径は5μ乃至300μ、PHは2乃至10、含水率は0.1乃至10重量%、タップ密度は0.1乃至1g/cc、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#3950B、#2400B、#2300、#900、#1000#30、#40、#10B、コンロンピアカーボン社製、CONDUCTEXSC、RAVEN 150、50、40、15、ライオンアグゾ社製ケッテンブラックEC、ケッテンブラックECDJ-500、ケッテンブラックECDJ-600などが挙などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラフト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗布分散液に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。

【0071】なお磁性層にカーボンブラックを使用する場合は強磁性粉末に対する量は0.1乃至30重量%であることが好ましい。さらに非磁性層には全非磁性粉末に対し3乃至20重量%含有させることが好ましい。カーボンブラックは磁性層・非磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜强度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは、その種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。ンブラックであることがあがましい。

【0072】非磁性層中に含有させる非磁性粉末としては、その他、前記の磁性層中に含有させる研磨剤などを使用することができる。

【0073】これら非磁性粉末の粒子サイズは0.01乃至2μmが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたらせることもできる。タップ密度は0.3乃至2g/cc、含水率は0.

1乃至5重量%、pHは2乃至11、比表面積は1乃至30m<sup>2</sup>/gが好ましい。本発明に用いられる非磁性粉末の形状は針状、球状、サイコロ状のいずれでも良い。本発明に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、住友化学社製、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、戸田工業社製、TF-100、TF-120、TF-140、石原産業社製TT055シリーズ、ET300W、チタン工業社製STT30などがあげられる。

【0074】非磁性層に使用する結合剤樹脂は、磁性層用のものと本質的に変わることではなく同じものが使用できる。

【0075】以上の各組成物を結合剤樹脂の有機溶媒と共に混合し、混連分散機で分散処理して均一な塗布液を作成する。

【0076】磁性層中もしくは非磁性層中に添加される各素材は、必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。

【0077】また本発明で用いられる各素材のすべてまたはその一部は、塗布液を製造するとの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。

【0078】本発明で用いられる前記有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソブロピルアルコール、メチルシクロヘキサン、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソブロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要なならば磁性層と非磁性層でその種類、量を

変えてもかまわない。

【0079】上層の磁性層用塗布液に揮発性の高い溶媒をもちい表面性を向上させる、下層の非磁性層塗布液に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげ、下層の非磁性層塗布液には溶解性バラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例としてあげられるがこれらの例に限られたものではないことは無論である。

【0080】本発明の磁気記録媒体の製造において、塗布液を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上に分かれてもかまわない。本発明に使用する磁性体粒子、結合剤樹脂、研磨剤、非磁性粒子、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程のどの段階で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

【0081】本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより、本発明の磁気記録ディスクの残留磁束密度（B<sub>r</sub>）を高くすることができる。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は磁性体粒子と結合剤樹脂のすべてまたはその一部（ただし全結合剤樹脂の30重量%以上であることが望ましい）および磁性粒子100重量部に対し15乃至500重量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106388号公報、特開平1-79274号公報に記載されている。本発明では、特開昭62-212933号公報に開示されているような同時重層塗布方式を用いることによりより効率的に生産することができる。

【0082】本発明の第1の発明及び第2の発明の磁気記録媒体を製造する際の非磁性層及び磁性層の塗布方法は、非磁性支持体上に塗布された非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、磁性層用塗布液をその上に塗布するいわゆるウェット・オン・ウェット方式の塗布方法を採用するのが好ましい。この塗布方式を採用することにより、非磁性層に対する磁性層の密着性を高めることができ、本発明のように磁性層の厚さが1.0μmと非常に薄くとも磁性層の剥れがなく、ドロップ・アウトが生じにくい走行耐久性の優れた磁気記録ディスクを得ることができる。更に、薄くても厚さの均一性の高い磁性層を得ることができる。非磁性層の塗布液を塗布、乾燥して非磁性層を形成してからその上に磁性層を塗布する方式では、磁性層が極めて薄いためか、非磁性層と磁性層との密着性が充分でなく非磁性支持体上に形成された層として、2層が一体化した構造になり難いのである。

【0083】ウェット・オン・ウェット塗布方式の具体的な方法としては、(1)磁性塗料で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置によりまず下層を塗布し、その層がまだ湿潤状態にあるうちに、例えば、特公平1-46186号公報、特開昭60-238179合公報及び特開平2-265672号公報に開示されている非磁性支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法、(2)特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報及び特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵した塗布ヘッドにより、下層の塗布液及び上層の塗布液をほぼ同時に塗布する方法、(3)特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により、上層及び下層をほぼ同時に塗布する方法、等が挙げられる。

【0084】なお、塗布液中に分散された粒子の凝集を防止するために、例えば、特開昭62-95174号公報及び特開平1-236968号公報に開示されているような方法により、塗布ヘッド内部の塗布液に剪断力を付与することが望ましい。

【0085】また、ウェット・オン・ウェット塗布方式で留意すべきこととして、塗布液の粘弾性特性（チクソトロビック性）がある。即ち、上層と下層の塗布液の粘弾性の差が大きいと塗布した際に、上層塗布層と下層塗布層との界面で液の混じり合いが起こり、本発明のように上層の磁性層の厚さが非常に薄い場合、磁性層の表面性が低下するなどの問題を引き起こし易い。

【0086】塗布液の粘弾性特性をできるだけ近づけるためには、まず、上層と下層の分散粒子を同一にすることが効果的であるが、本発明の場合は、それができないので、磁性層の塗布液中で磁性粒子が磁性により形成されるストラクチャー構造がもたらす構造粘性と合わせるために、下層の非磁性層塗布液の非磁性粒子としてカーボンブラックのように構造粘性を形成し易い粒子を使用することが望ましい。そのため本発明において、吸油量が大きく且つ粒子サイズの小さいカーボンブラックを使用することが有効であるが、同時にカーボンブラック以外の粒子サイズの小さい非磁性粒子を使用することも有効である。例えば、1μm以下の酸化チタン、酸化アルミ等の粒子では、適度な凝集により粒子の構造粘性を有した塗布液となり易い。

【0087】本発明の磁気記録媒体に用いられる非磁性支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリーセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルファン、などの公知のフィルムが使用できる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。

【0088】本発明の磁気記録媒体の厚さは、1乃至100μm、望ましくは20乃至85μmである。

【0089】また、非磁性支持体とその上に設けられる非磁性層との間に密着性向上のためのポリエチル樹脂等からなる下塗り層を設けてもかまわない。これらの厚みは、通常、0.01乃至2μm、望ましくは、0.05乃至0.5μmである。

【0090】本発明の磁気記録媒体の非磁性層及び磁性層は、非磁性支持体の片面もしくは両面に設けられる。

【0091】本発明の目的を有効に達成するには、前記非磁性支持体の表面粗さは、中心線平均表面粗さ(R<sub>a</sub>) (カットオフ値0.25mm)で0.03μm以下、好ましくは0.02μm以下、さらに好ましくは0.01μm以下のものを使用するのが望ましい。また、これらの非磁性支持体は単に前記中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1μm以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーの一例としては、Ca, Si, Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機樹脂微粉末があげられる。本発明に用いられる非磁性支持体のウエブ走行方向のF-5値は好ましくは5乃至50kg/mm<sup>2</sup>、ウエブ幅方向のF-5値は好ましくは3乃至30kg/mm<sup>2</sup>であり、ウエブ長い手方向のF-5値がウエブ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

【0092】また、前記非磁性支持体のウエブ走行方向および幅方向の100°C30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに望ましくは1.5%以下、80°C30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5乃至100kg/mm<sup>2</sup>、弾性率は100乃至2000kg/mm<sup>2</sup>が望ましい。

【0093】さらに、磁性層の表面を平滑にする加圧成形処理で使用するカレンダーロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用する。また、金属ロール同志で加圧成形処理することもできる。加圧成形の処理温度は、望ましくは70°C以上、さらに望ましくは80°C以上である。線圧力は望ましくは200kg/cm、さらに好ましくは300kg/cm以上である。

【0094】本発明の磁気記録媒体の磁性層面の表面固有抵抗は望ましくは10<sup>1</sup>乃至5×10<sup>0</sup>オーム/sq、磁性層の0.5%伸びでの弾性率はウエブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100乃至2000kg/mm<sup>2</sup>、破断強度は望ましくは1乃至30kg/cm<sup>2</sup>、磁気記\*

(非磁性層用組成)

非磁性粉末 TiO<sub>2</sub> (石原産業製 TY50)

(平均粒子径0.34μm、BET法による比表面積5.9m<sup>2</sup>/g、

\* 録媒体の弾性率はウエブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100乃至1500kg/mm<sup>2</sup>、残留のびは望ましくは0.5%以下、100°C以下のあらゆる温度での熱収縮率は望ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下、もっとも望ましくは0.1%以下である。

【0095】磁性層中に含まれる残留溶媒は望ましくは100mg/m<sup>2</sup>以下、さらに望ましくは10mg/m<sup>2</sup>以下であり、磁性層に含まれる残留溶媒が非磁性層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。

【0096】磁性層が有する空隙率は磁性層、非磁性層とも望ましくは30容量%以下、さらに望ましくは10容量%以下である。非磁性層の空隙率が磁性層の空隙率より大きいほうが好ましいが非磁性層の空隙率が5%以上であれば小さくてもかまはない。

【0097】本発明の磁気記録媒体は非磁性層と磁性層を有するが、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができる原因是容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0098】本発明の磁気記録ディスクを使用することにより、高密度の磁気記録が可能であり、特に、コンピューター情報を保存・読み出しに使用されるデジタルデータ記録媒体に必須の重ね書き特性が、例えば、最短記録波長が1.5μm以下であるような高密度記録になども低下せず且つ走行耐久性も低下しないという利点を有する。

【0099】その利点は、本発明の磁気ディスクの構成及びその製造方法によってもたらされる前記の特徴によるものであり、特に、非磁性支持体上に形成する層の前記構成及びその層の前記塗布方法に起因している。

【0100】また、記録波長が短波長化した場合だけではなく、トラック密度が高くなった場合にも本発明の磁気記録ディスクを使用することにより、信号のクロストークが少なく、ピークシフトの分離性に優れた記録ができる。そのため、記録トラック幅が50μm以下、トラック密度14トラック/mm以上の条件で、最短記録波長が1.5μm以下の記録をしても重ね書き適性に優れ、走行耐久性も良好な記録・再生が可能である。

【0101】本発明の新規な特徴を以下の実施例及び比較例によって、具体的に説明する。尚、「部」とあるのはすべて「重量部」のことである。

【0102】

【実施例】

【実施例1】

21

22

イスクの試料を作成した。

$\alpha$ -アルミナ（住友化学社製AKP-15）

3部

平均粒子サイズ0.7  $\mu\text{m}$ 、比表面積 3.1  $\text{m}^2/\text{g}$

【0108】〔実施例5〕実施例1において、磁性層に \*以外は、3.5時フロッピーディスクの試料を作成し使用した $\alpha$ -アルミナの添加量を以下のように変更した\*た。

$\alpha$ -アルミナ（住友化学社製AKP-15）

18部

平均粒子サイズ0.7  $\mu\text{m}$ 、比表面積 3.1  $\text{m}^2/\text{g}$

【0109】〔比較例1〕実施例1において、磁性層に \*実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの使用した $\alpha$ -アルミナを以下のように変更した以外は、\*試料を作成した。

住友化学社製 HIT-50

10部

平均粒子サイズ0.25  $\mu\text{m}$ 、比表面積 8.5  $\text{m}^2/\text{g}$

【0110】〔比較例2〕実施例3において、磁性層に ★実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの使用した $\alpha$ -アルミナを以下のものに変更した以外は、★試料を作成した。

$\alpha$ -アルミナ（住友化学社製HIT-100）

10部

平均粒子サイズ0.06  $\mu\text{m}$ 、比表面積 2.6  $\text{m}^2/\text{g}$

【0111】〔比較例3〕実施例1において、磁性層の組成から $\alpha$ -アルミナを除去した以外は実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

【0112】〔実施例6〕実施例1において、非磁性塗布液のみ支持体上に乾燥後の厚さが2  $\mu\text{m}$ になるように塗布後、実施例1の条件で、乾燥、カレンダー処理を行った。その後、その非磁性層の上に磁性層を乾燥後の厚さが0.45  $\mu\text{m}$ なるように塗布し、磁性層の塗布層が湿潤状態のあるうちに実施例1と同一の条件でランダム配向、乾燥、カレンダー処理を3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

【0113】〔比較例4〕実施例1において、磁性層の乾燥後の厚さが1.2  $\mu\text{m}$ なるようにした以外は、実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

【0114】〔比較例5〕実施例1において、非磁性層を形成せずに磁性層のみを実施例1と同一の条件で塗布した以外は、実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

【0115】以上のようにして作成した3.5時のフロッピーディスクの試料を以下の測定条件で評価した。

【0116】〔配向度比〕振動試料型磁束計（東英工業社製）を使用しH<sub>0</sub>10kOeの磁場をかけ測定し、試料を10度おきに0度乃至360度まで磁場を回転させ角型比を求め、その角型比の最小値を最大値で除した値を算出し配向度とした。

【0117】〔再生出力の測定〕東京エンジニアリング製ディスク試験装置SK606B型を用いギャップ長0.45  $\mu\text{m}$ のメタルインギャップヘッド用い、それぞれ記録周波数625kHzで半径24.6mmの位置において記録した後ヘッド増幅機の再生出力をテクトロニクス社製オシロスコープ7633型で測定した。実施例1の出力を100として相対値で示した。

【0118】〔モジュレーション〕再生出力の測定と同様の条件、装置を使用し、再生波形の1周における最大値V<sub>max</sub>と最小値V<sub>min</sub>を

$$\left( (V_{\max} - V_{\min}) / (V_{\max} + V_{\min}) \right) \times 100 \text{ (重量%)}$$

の式に代入して求めた。

【0119】〔重ね書き特性〕重ね書き特性は上記の試験装置を用い半径39.5mmの位置で、交流消磁済みサンプルに312.5kHz記録しアドバンテスト社製TR4171型スペクトラムアナライザで312.5kHz成分の出力O1(dB)を測定した後直ちに1MHzを重ね書きしその時の312.5kHz成分の出力O2(dB)から重ね書きO2-O1(dB)を求めた。

【0120】〔耐久性〕日本電気(株)製フロッピーディスクドライブFD1331型を用い、記録周波数625kHzで全240トラックに記録した後半径が中心から37.25mmの位置において以下のフローを1サイクルとするサーモサイクル試験を実施した。このサーモ条件下において、バス回数で2500万回まで走行させたときの走行状態をもって、走行耐久性を評価した。

〔サーモサイクルフロー〕  
 (25°C 50%RH条件下に1時間保持) → (2時間昇温) → (60°C 20%RH条件下に7時間保持)  
 → (2時間降温) → (25°C 50%RH条件下に1時間保持) → (2時間降温) → (5°C 50%RH条件下に7時間保持) → (昇温2時間) → (25°C 50%RH条件下に1時間保持) → 以後繰り返し(中心線平均表面粗さ(R<sub>a</sub>))三次元表面粗さ計(小坂研究所製)を用いカットオフ値0.25mmで測定した。以上の評価方法で得られた実施例、比較例のそれぞれの特性値の評価結果を以下の表1に示した。

【0121】

【表1】

	走行耐久性 × 10 <sup>4</sup> パス	記憶度 比	再生出 力(%)	モジュレー ション(%)	オーバーライト (dB)	表面粗さ Ra(μm)
実施例 1	2500異常なし	0.98	100	2.3	-33	0.008
実施例 2	2500異常なし	0.98	99	2.1	-33	0.009
実施例 3	2500異常なし	0.97	99	2.4	-38	0.010
実施例 4	2500異常なし	0.97	104	2.5	-36	0.007
実施例 5	2500異常なし	0.98	97	2.6	-31	0.012
実施例 6	2500異常なし	0.98	90	3.4	-31	0.025
比較例 1	1500ヘッド貼付	0.98	101	2.3	-33	0.010
比較例 2	1300削れ停止	0.97	100	2.2	-38	0.011
比較例 3	100削れ停止	0.98	105	2.3	-33	0.007
比較例 4	1500削れ停止	0.92	105	3.6	-25	0.010
比較例 5	150でトロッカ外が発生した	0.98	90	3.0	-32	0.027

【0122】本発明の実施例1～実施例5は再生出力、モジュレーション、オーバーライトの各電磁変換特性において優れた特性を示し、サイクル耐久性においても安定した結果を示している。同時重層塗布でない実施例6は表面粗さがやや大きく、再生出力が幾らか低いものの耐久性が良好であった。

【0123】また磁性層厚みより小さい平均粒子サイズの研磨剤を使用した比較例1、比較2は、耐久性においてヘッド貼り付きで停止あるいは、磁性層の削れが発生した。非磁性層を設けなかった比較例8の磁気記録媒体は表面性が劣化し、再生出力が大幅低下、サイクル耐久\*

#### ダイヤモンド粉末

(平均粒子サイズ0.3μm、モース硬度10)

【0126】【実施例8】実施例1において、非磁性層の非磁性粒子であるTiO<sub>2</sub>をα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（戸田工業製TF-100）：平均粒子径0.34μm、BET法の非表面積11m<sup>2</sup>/g pH 5.6に変えた以外は、実施例1と同一の条件で3.5時のフロッピーディスクのサンプルを作成した。

【0127】【実施例9】実施例7において、磁性層のダイヤモンド粉末として平均粒子径が0.6μmのものを使用した以外は実施例1と同一の条件で3.5時のフロッピーディスクのサンプルを作成した。

【0128】【実施例10】実施例7において、磁性層の乾燥後の厚さが0.2μmとなるように塗布した以外

\*性も不十分な結果となった。

【0124】磁性層の塗布後乾燥厚みが厚いものは十分なオーバーライト特性が得られていない。通常、デジタル記録媒体においては-30dB以下のオーバーライト特性が必要とされる。さらには走行耐久性も実施例に比較して劣った（比較例4）。

【0125】【実施例7】実施例1において、磁性層の組成物のα-アルミナを下記のダイヤモンド粉末変更した以外は、実施例1と同一の条件で3.5時のフロッピーディスクの試料を作成した。

#### 1部

は、実施例7と同一の条件で3.5時のフロッピーディスクのサンプルを作成した。

【0129】【比較例6】実施例7において、磁性層の乾燥後の厚さが1.2μmになるようにした以外は、実施例7と同一の条件で3.5時のフロッピーディスクの試料を作成した。

【0130】【比較例7】実施例7において、非磁性層を形成せずに磁性層のみを実施例7と同一の条件で塗布した以外は、実施例7と同一の条件で3.5時のフロッピーディスクの試料を作成した。実施例7～実施例10及び比較例6及び比較例7の評価結果を以下に表2に示す。

【0131】

\* \* 【表2】

	走行耐久性 × 10 <sup>4</sup> パス	配向度 比	再生出 力(%)	モジュレー ション(%)	オーバーライト (dB)
実施例7	2500異常なし	0.99	100	2.3	-37
実施例8	2300異常なし	0.98	98	2.2	-33
実施例9	2500異常なし	0.97	97	2.0	-32
実施例10	2400異常なし	0.98	98	2.5	-37
比較例6	1500割れ停止	0.94	94	3.5	-25
比較例7	200で「カツカツ」 音が発生した	0.97	97	3.0	-33

【0132】

【発明の効果】非磁性層の塗布層が湿润状態にあるうちにその上に磁性層用塗布塗布層を形成した非磁性層及び1 μm以下の磁性層が非磁性支持体上にこの順で形成されている磁気記録媒体において、磁性層中にモース硬度6以上でかつ前記磁性層の厚さよりも平均粒子径が大き※

※い研磨剤を含有させるかもしくはモース硬度9以上である研磨剤を含有させることにより、電磁変換特性及び重ね書き特性が共に優れ且つ走行耐久性にも優れた特に高容量磁気記録ディスクに最適な磁気記録媒体を得ることができる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年1月26日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0060】これらの潤滑剤は強磁性粉末に対して0.2乃至20重量%の範囲で添加される。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0062】これら潤滑剤は非磁性層にも添加することができ、その添加量は全非磁性粉末100重量部に対して0.2乃至20重量%の範囲で添加される。潤滑剤を非磁性層中に添加することにより、磁性層中に不足する部分を補うことができる。特に、この効果は、磁性層が1 μm以下と薄い場合に磁性層が保持できる潤滑剤の量に限界があるので特に有効である。

## 【手続補正3】

## 【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0064】本発明の磁気記録媒体の磁性層に使用できる分散剤としては、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸等の炭素数12乃至18個の脂肪酸(R<sub>1</sub>COOH、R<sub>1</sub>は炭素数11乃至17個のアルキルまたはアルケニル基)；前記の脂肪酸のアルカリ金属(Li、Na、K等)またはアルカリ土類金属(Mg、Ca、Ba)からなる金属石鹼；前記の脂肪酸エステルの沸点を含有した化合物；前記脂肪酸のアミド；ボリアルキレンオキサイドアルキルリン酸エステル；レシチン；トリアルキルポリオレフィンオキシ第四級アンモニウム塩(アルキルは炭素数1乃至5個、オレフィンはエチレン、プロピレンなど)；等が使用される。この他に炭素数12以上の高級アルコール、及びこれらの他に硫酸エステル等も使用可能である。これらの分散剤は結合剤樹脂100重量部に対して0.5乃至20重量%の

範囲で添加される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正内容】

\* 【0118】(ミュレーション)再生出力の測定と同様の条件、装置を使用し、再生波形の1周における最大値 $V_{max}$ と最小値 $V_{min}$ を  
 $((V_{max} - V_{min}) / (V_{max} + V_{min})) \times 100$   
(%)  
の式に代入して求めた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 小島 正也  
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 河俣 利夫  
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

範囲で添加される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正内容】

\* 【0118】(モジュレーション)再生出力の測定と同様の条件、装置を使用し、再生波形の1周における最大値 $V_{max}$ と最小値 $V_{min}$ を  
 $((V_{max} - V_{min}) / (V_{max} + V_{min})) \times 100$   
(%)  
の式に代入して求めた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 小島 正也

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 河俣 利夫

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第4区分

【発行日】平成8年(1996)10月18日

【公開番号】特開平5-197946

【公開日】平成5年(1993)8月6日

【年通号数】公開特許公報5-1980

【出願番号】特願平4-6574

【国際特許分類第6版】

G11B 5/708

5/706

5/82

【F I】

G11B 5/708 8721-5D

5/706 8721-5D

5/82 9196-5D

【手続補正書】

【提出日】平成7年6月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層及び強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成されている磁気記録媒体において、該磁性層の厚さは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、前記磁性層は、前記非磁性支持体上に前記非磁性層用塗布液を塗布して、その塗布層が湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層用塗布液を塗布することにより形成されたものであり、さらに前記磁性層中にモース硬度6以上でかつ前記磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記強磁性粉末が強磁性金属粉末もしくは強磁性六方晶系フェライト粉末である請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記磁性層中における前記強磁性粉末の粒子の配向度比が0.85以上であって、形状がディスク状である請求項1または2に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高密度磁気記録媒体に関し、特に、高容量のデータ記録用の磁気ディスクに適した磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が

可能であること、信号の電子化が容易であり周辺電子機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピューター用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用されてきた。そして、機器の小型化、記録再生信号の高品位化、記録の長時間化、記録容量の増大等の要求に対応するために、記録媒体に対しては記録密度のより一層の向上が常に望まれてきた。

【0003】そのため、磁性体の改良、磁性層の表面性の改良、磁性層中における磁性体粒子の分散性や充填度の向上等の方策が試みられてきた。

【0004】また、記録再生時の厚み損失や自己減磁を軽減して出力を高めるために、磁性層の厚さを $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下に薄くする手段が、磁気記録媒体の高密度化及び高容量化の手段として有効である。特に、磁性層の薄層化は、ビデオ用途にあっては、ハイビジョン対応のVTR用のビデオテープとして、また、近年のパソコンの普及、アプリケーション・ソフトの高度化、処理情報の増大の動向から10Mバイト以上の高容量化が強く要求されるようになってきたフロッピーディスク等のデジタル記録用の磁気記録ディスクにおいても磁気ヘッドの挿入位置に合わせて磁気記録媒体を高容量化する上で、出力の向上と共に重ね書き特性の改良の面でも重要な要素となっている。即ち、通常、フロッピーディスク等のコンピューター用途の磁気記録媒体においては、記録波長の異なる記録信号の重ね書き（オーバーライト）が必要であるが、従来は、周波数で2倍の関係にある2種類の信号、1f及び2f信号のオーバーライトができれば良かったが、最近強く要望されている10Mバイト以上の高容量の磁気記録ディスクに対しては、記録波長が短くなっただけではなく、RLL信号などの周波数比3:8

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第4区分

【発行日】平成8年(1996)10月18日

【公開番号】特開平5-197946

【公開日】平成5年(1993)8月6日

【年通号数】公開特許公報5-1980

【出願番号】特願平4-6574

【国際特許分類第6版】

G11B 5/708

5/706

5/82

【F I】

G11B 5/708 8721-5D

5/706 8721-5D

5/82 9196-5D

【手続補正書】

【提出日】平成7年6月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層及び強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成されている磁気記録媒体において、該磁性層の厚さは1.0μm以下であり、前記磁性層は、前記非磁性支持体上に前記非磁性層用塗布液を塗布して、その塗布層が湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層用塗布液を塗布することにより形成されたものであり、さらに前記磁性層中にモース硬度6以上でかつ前記磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記強磁性粉末が強磁性金属粉末もしくは強磁性六方晶系フェライト粉末である請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記磁性層中における前記強磁性粉末の粒子の配向度比が0.85以上であって、形状がディスク状である請求項1または2に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高密度磁気記録媒体に関し、特に、高容量のデータ記録用の磁気ディスクに適した磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が

可能であること、信号の電子化が容易であり周辺電子機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピューター用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用されてきた。そして、機器の小型化、記録再生信号の高品位化、記録の長時間化、記録容量の増大等の要求に対応するために、記録媒体に対しては記録密度のより一層の向上が常に望まれてきた。

【0003】そのため、磁性体の改良、磁性層の表面性の改良、磁性層中における磁性体粒子の分散性や充填度の向上等の方策が試みられてきた。

【0004】また、記録再生時の厚み損失や自己減磁を軽減して出力を高めるために、磁性層の厚さを1.0μm以下に薄くする手段が、磁気記録媒体の高密度化及び高容量化の手段として有効である。特に、磁性層の薄層化は、ビデオ用途にあっては、ハイビジョン対応のVTR用のビデオテープとして、また、近年のパソコンの普及、アプリケーション・ソフトの高度化、処理情報の増大の動向から10Mバイト以上の高容量化が強く要求されるようになってきたフロッピーディスク等のデジタル記録用の磁気記録ディスクにおいても磁気ヘッドの挿入トラック化に合わせて磁気記録媒体を高容量化する上で、出力の向上と共に重ね書き特性の改良の面でも重要なとなっている。即ち、通常、フロッピーディスク等のコンピューター用途の磁気記録媒体においては、記録波長の異なる記録信号の重ね書き（オーバーライト）が必要であるが、従来は、周波数で2倍の関係にある2種類の信号、1f及び2f信号のオーバーライトができれば良かったが、最近強く要望されている10Mバイト以上の高容量の磁気記録ディスクに対しては、記録波長が短くなっただけではなく、RLL信号などの周波数比3:8

の領域にある複数の信号のオーバーライトが要求されている。記録波長が短く、記録周波数の差が大きい信号を使用した場合、記録波長の短い信号を記録波長が長い信号の上に重ね書き（オーバーライト）をうまく行うためには、特開昭58-122623号公報、特開昭61-74137号公報等に開示されてるように、単に磁性層の磁気特性を向上させるだけでは限界があった。

【0005】すなわち、今までの1.0μm以上の厚さの磁性層では、先に記録されているより長い波長の記録信号の上により短い記録信号を重ね書きしても磁力線が磁性層の深いところまで達しないために、先に記録されたより長い波長の信号が消去できないのである。

【0006】一方、磁性層が薄くなると従って磁性層は剥離し易くなり、剥離した磁性層が新たなドロップ・アウトの発生要因となるのでこの問題にも対処する必要がある。磁性層の剥離の問題は、非磁性支持体との間に非磁性層を形成しても免れることはできなかった。特にこの磁性層の剥離の問題は、層を形成する際の塗布方法を下層が乾燥してから上層を塗布するいわゆる逐次重層塗布の場合に顕著であった。

【0007】塗布方法として、例えば、特開昭63-191315号公報等に開示されている非磁性支持体上に塗布された非磁性層が湿润状態にあるうちに磁性層用塗布液を塗布するウェット・オン・ウェット塗布方式で塗布すると磁性層の剥離の問題はかなり軽減される。

【0008】磁気記録媒体の耐久性を高めるために研磨剤を余り多く含有させると磁性層が薄いために強磁性粉末の充填度がもともと低いので電磁変換特性が高くできず、結果的に高密度、高容量の磁気記録媒体が得られ難かった。

【0009】磁性層中に研磨剤を添加する方法としては、多数提案されている。例えば、モース硬度が高い粒子を磁性層中に研磨剤として添加した磁気記録媒体が特開昭57-179945号公報、特開昭62-92127号公報、特公昭58-45088号公報に、また、粒子サイズとモース硬度を特定した粒子を研磨剤として磁性層に添加した添加した磁気記録媒体が特公昭49-39402号公報、特公昭55-15771号公報、特開昭57-162129号公報に記載されている。

【0010】しかしながら、これらの方法はいずれも磁性層が比較的厚いことを前提とした技術であり、厚さが1μm以下の比較的薄い磁性層に適用すると磁性層の表面性が低下したり、また、前記のウェット・オン・ウェット方式で磁性層を塗布すると研磨剤の効果が充分に生かされないという問題があった。

【0011】厚さが薄い磁性層に研磨剤を添加する技術としては、特開昭62-89223号公報に、モース硬度が6以上で磁性層の厚さの0.4乃至0.65倍の平均粒子径を有する研磨剤を添加した磁気ディスクが記載されている。

【0012】しかしながら、この方法では、ウェット・オン・ウェット方式で磁性層を形成する場合には、研磨剤が有効に機能しないという問題があった。

【0013】耐久性の問題は、特に、磁性層の強磁性粉末が磁気特性が優れている強磁性金属もしくは六方晶系フェライトになると低下する傾向にあった。

【0014】さらに、近年の磁気記録媒体の民生分野への普及とともに、その使用環境条件が著しく広くなるとともに大きな問題になってきた。即ち、8ミリビデオなどのビデオカメラ用途ではあらゆる環境条件下にある戸外で使用されることが多く、また、コンピューター用途のフロッピーディスクなどの磁気記録ディスクでは、環境条件もさることながら長時間使用されることが多いとなっている。また、フロッピーディスクなどでは媒体をカートリッジやジャケットに装填して使用されるが、カートリッジやジャケットの内側に設けられた不織布からなるライナーと磁性層が接触するのでそれに対する耐久性も必要となる。

【0015】以上のように、磁気記録媒体の高密度記録化、高容量化にとって磁性層を1μm以下に薄くすることが有効であるが、それに伴う磁性層の耐久性の低下に対処するための有効な手段はいまだ提案されていない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、電磁変換特性が良好かつ走行耐久性に優れる高密度記録・高容量の磁気記録媒体を提供することであり、特に、高記録密度での重ね書き特性に優れ、記録容量が大きい磁気記録ディスクに好適な磁気記録媒体を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】前記本発明の目的は、非磁性支持体上に非磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層及び強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成されている磁気記録媒体において、該磁性層の厚さは1.0μm以下であり、前記磁性層は、前記非磁性支持体上に前記非磁性層用塗布液を塗布して、その塗布層が湿润状態にあるうちに、その上に前記磁性層用塗布液を塗布することにより形成されたものであり、さらに前記磁性層中にモース硬度6以上でかつ前記磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体により達成することができる。

【0018】本発明の磁気記録媒体においては、非磁性支持体上に少なくとも非磁性層及び磁性層がこの順で形成されており、前記磁性層は1μmと薄いので、厚み損失などによる出力の低下が少なくすることができ、且つコンピューター用途の磁気記録ディスクにおいて記録波長を短くするときに問題となる重ね書き特性も良好であるので高密度記録媒体として、さらに高容量の磁気記録

ディスクとして好適な媒体である。また磁性層の下層に非磁性層を形成することにより、磁性層を単独で非磁性支持体上に形成する場合よりも磁性層の厚さなどの均一性が優れている。

【0019】そして、モース硬度が6以上で磁性層中に磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤を含有させることにより、磁性層が $1\text{ }\mu\text{m}$ と薄くなると問題となる耐久性の低下が改良された磁気記録媒体とすることができるのである。

【0020】本発明の磁気記録媒体は、非磁性層の塗布液がまだ湿潤状態にあるうちに、磁性層の塗布液をその非磁性層用塗布層の上に塗布して製造されるので、厚さが均一な磁性層が得られ且つ磁性層の厚さが薄いと問題となる密着性が改良されている。

【0021】特に、本発明では、磁性層中に含有させる研磨剤の平均粒子径が磁性層の厚さよりも大きくとも、非磁性層用塗布層が湿潤状態にあるうちに磁性層用塗布液がその上に塗布されるので非磁性層の方にも磁性層中の研磨剤粒子の一部が入り込むので、磁性層の表面に研磨剤粒子が突出することによる磁性層の表面性の低下がなく、それでいて磁性層表面に研磨剤粒子が存在するので良好な電磁変換特性であって、耐久性も優れた磁気記録媒体を得ることができる。

【0022】本発明の磁気記録媒体の磁性層の厚さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.05$ 乃至 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.1$ 乃至 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0023】磁性層の厚さが厚くなると、出力が低下したり、重ね書き特性も低下するので好ましくない。また、磁性層の厚さが薄くなると均一な厚さの磁性層が得られなくなり、また出力も低下するので好ましくない。

【0024】本発明の磁気記録媒体の磁性層には、モース硬度が6以上であって磁性層の厚さよりもその平均粒子径が大きい研磨剤を含有させる。即ち、本発明の磁気記録媒体の磁性層に含有している研磨剤のモース硬度は6以上であり平均粒子径は磁性層の厚さよりも大きい。

【0025】また、本発明の磁気記録媒体の磁性層が含有する研磨剤の平均粒子径は、磁性層の厚さよりも大きく、特に、磁性層の厚さの1.1倍以上であることが好ましい。

【0026】本発明の磁気記録媒体の磁性層中に含有される研磨剤の平均粒子径は、磁性層の厚さより大きいことが必要であるが、 $0.05$ 乃至 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2$ 乃至 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0027】研磨剤の平均粒子径が小さくなり、磁性層の厚さよりも小さくなると磁気記録媒体の耐久性が低下し、また、耐久性を保つためにより多くの研磨剤を含有させることが必要となり、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることが難しくなる。

【0028】本発明における磁気記録媒体の磁性層に含

有される研磨剤の含有量についてはつきの如くである。

【0029】本発明における磁気記録媒体の磁性層中ににおける磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤の含有量は、強磁性粉末に対して1乃至20重量%であり、望ましくは3乃至18重量%である。

【0030】含有量が余り多くなると、磁性層の表面性が低下し、強磁性粉末の充填度が低下するので磁気記録媒体の電磁変換特性が低下し、また余り少ないと磁気記録媒体の耐久性が低下するので望ましくない。

【0031】本発明の磁気記録媒体の磁性層に含有させる研磨剤としては、従来から公知の種々の研磨剤を使用することができる。

【0032】本発明におけるモース硬度が6以上で磁性層の厚さよりも平均粒子径が大きい研磨剤としては、例えば、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、溶融アルミナ、炭化珪素、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、コランダム、人造コランダム、ダイアモンド、人造ダイアモンド、ザクロ石、エメリー(主成分：コランダムと磁鐵鉱)等が挙げられる。

【0033】中でも、アルミナは、磁気ヘッドと磁性層の間における摩擦係数の変動を軽減して、いわゆるスティック・スリップに対しても安定な特性の磁気記録媒体を得ることができる。

【0034】アルミナの具体的な例としては、住友化学社製、AKP-10、AKP-12、AKP-15、20、AKP-30、AKP-50、AKP-1520、AKP-1500、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、酸化クロムK、上村工業社製UB40B、不二見研磨剂社製WA8000、WA10000、戸田工業社製TF180などが上げられる。

【0035】次に、本発明の磁気記録媒体を製造する場合について詳細に説明する。

【0036】本発明の磁気記録媒体に研磨剤を含有させる方法に特に限定はなく、磁性層の他の成分と共に添加しも良いし、研磨剤をあらかじめ結合剤樹脂で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。

【0037】本発明の磁気記録媒体の磁性層に使用する強磁性粉末は、酸化鉄系強磁性粉末、強磁性金属粉末もしくは板状六方晶系フェライト粉末等が使用できる。中でも、高密度記録用の磁気記録媒体に適した、粒子サイズの小さい強磁性金属粉末やバリウムフェライトを強磁性粉末とする場合、磁性層の耐久性が問題となることが多かったが、本発明の磁気記録媒体ではその問題がかなり改良されている。

【0038】強磁性粉末が強磁性金属粉末の場合、その粒子サイズは、望ましくは比表面積は $30$ 乃至 $60\text{ m}^2/\text{g}$ であってX線回折法から求められる結晶子サイズが $100$ 乃至 $300\text{ \AA}$ (オングストローム)である。比表

面積が余り小さいと高密度記録に充分に対応できなくなり、又余り大きても分散が充分に行えずに平滑な面の磁性層が形成できずこれまた高密度記録に対応できなくなるので好ましくない。

【0039】一方、板状六方晶系フェライト粉末の場合、比表面積は $2.5 \text{ 至 } 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である、板状比が $2 \text{ 至 } 6$ 、粒子長が $0.02 \text{ 至 } 1.0 \mu\text{m}$ である。強磁性金属粉末と同じ理由からその粒子サイズが大きすぎても小さすぎても高密度記録が難しくなる。

【0040】前記強磁性金属粉末は、少なくともFeを含むことが必要であり、具体的には、Fe、Fe-Co、Fe-Ni又はFe-Ni-Coを主体とした金属単体あるいは合金である。本発明の磁気記録媒体を高記録密度化するために、前記のように粒子サイズが小さいことが必要であると同時に磁気特性としては、飽和磁化は少なくとも $110 \text{ emu/g}$ 以上、望ましくは $120 \text{ emu/g}$ 以上である。又抗磁力としては、 $8000 \text{ Oe}$ （エルステッド）以上、望ましくは $9000 \text{ Oe}$ 以上である。そして、その粒子の軸比は5以上あることが望ましい。更に特性を改良するために、組成中にB、C、A<sub>1</sub>、Si、P等の非金属が添加されることもある。通常、前記金属粉末の粒子表面は、化学的に安定させるために酸化物の層が形成されている。

【0041】前記板状六方晶系フェライトとしては、平板状でその平板面に垂直な方向に磁化容易軸がある強磁性体であって、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライト、あるいはそれらのコバルト置換体等があり、中でも特にバリウムフェライトのコバルト置換体、ストロンチウムフェライトのコバルト置換体が好ましい。更に必要に応じてその特性を改良するためIn、Zn、Ge、Nb、V等の元素を添加してもよい。本発明の磁気記録媒体を高記録密度化するために、前記板状六方晶フェライト粉末の粒子サイズは前記のように小さいことが必要であると同時に磁気特性としては、飽和磁化は少なくとも $50 \text{ emu/g}$ 以上、望ましくは $53 \text{ emu/g}$ 以上である。又抗磁力としては、 $5000 \text{ Oe}$ 以上、 $6000 \text{ Oe}$ 以上であることが望ましい。六方晶系フェライトは、長波長記録の場合は出力は他の磁性粒子に比較して低めではあるが高周波域の記録波長が $1.0 \mu\text{m}$ 以下の短波長記録となると、他の磁性粒子よりもむしろ高出力が期待できるという特徴がある。更に、磁気記録ディスクのような円盤状磁気記録媒体にあっては、円周方向の出力が均一で変動がないことが望まれ、そのためには面内配向度比ができるだけ高いことが必要となる。六方晶系フェライトを磁性粒子として使用すると $0.9$ 以上もの高い配向度比が実現できる。

【0042】なお、飽和磁化量及び抗磁力等の強磁性粉末の磁気特性は、VSM-P I（東京工業製）を用い最大印加磁場 $10 \text{ kOe}$ とした。また比表面積の測定はカ

ンターソープ（米国、カンタークロム社製）を用いたBT法によるものである。 $250^\circ\text{C}$ 、30分間窒素雰囲気で脱水後BT一点法（分圧 $0.30$ ）で測定した値である。

【0043】これら強磁性粉末の含水率は $0.01$ 乃至 $2\%$ とするのが好ましい。含水率は結合剤樹脂の種類によって最適化するのが好ましい。強磁性粉末のpHも用いる結合剤樹脂との組み合わせにより最適化するのが好ましい。その範囲は $4$ 乃至 $12$ であるが好ましくは $5$ 乃至 $10$ である。

【0044】本発明の磁気記録媒体で使用できる結合剤樹脂は、磁性層であっても非磁性層であっても本質的に区別なく使用することができる。結合剤樹脂としては従来公知の熱可塑系樹脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑系樹脂としては、ガラス転移温度が $-100^\circ\text{C}$ 乃至 $150^\circ\text{C}$ 、数平均分子量が $1000$ 乃至 $200000$ 、好ましくは $10000$ 乃至 $100000$ 、重合度が約 $50$ 乃至 $1000$ 程度のものである。

【0045】このような結合剤樹脂としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エチル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0046】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。

【0047】これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を第一層、または第二層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号公報に詳細に記載されている。

【0048】以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、ニトロセルロース、中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレ

タン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルボリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためにには必要に応じ、COOM、SO<sub>M</sub>、OSO<sub>M</sub>、P=O(OM)<sub>2</sub>、O-P=O(OM)<sub>2</sub>、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、OH、NR<sub>2</sub>、N<sup>+</sup>R<sub>2</sub>(Rは炭化水素基)エポキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は10<sup>-1</sup>乃至10<sup>-6</sup>モル/gであり、好ましくは10<sup>-1</sup>乃至10<sup>-6</sup>モル/gである。

【0049】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、日本ゼオン社製MR110、MR100、400X110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製バンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスピング6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR8600、RV530、RV280、大日精化社製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製、サンブレンSP-150、旭化成社製、サランF310、F210などがあげられる。

【0050】本発明に用いられる結合剤は各層の磁性体および非磁性粉体に対し、5乃至50重量%の範囲、好ましくは10乃至30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5乃至100重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2乃至50重量%、ポリイソシアネートは2乃至100重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。

【0051】本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50°C乃至100°C、破断伸びが100乃至2000%、破断応力は0.05乃至10kg/cm<sup>2</sup>、降伏点は0.05乃至10kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。

【0052】本発明にもちいるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシア

ネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネットL、コロネットHL、コロネット2030、コロネット2031、ミリオネットMRミリオネットMTL、武田薬品社製、タケネットD-102、タケネットD-110N、タケネットD-200、タケネットD-202、住友バイエル社製、デスマジュールL、デスマジュールIL、デスマジュールNデスマジュールHL等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して2つもしくはそれ以上の組合せで第1層、第2層とももちいることができる。

【0053】本発明の磁気記録媒体の磁性層中には、そのほか、潤滑剤、帯電防止剤、分散剤、可塑剤、防歎剤等が添加できる。

【0054】本発明の磁性層に使用する潤滑剤としては、ジアルキルポリシロキサン(アルキルは炭素数1乃至5個)、ジアルコキシポリシロキサン(アルコキシは炭素数1乃至4個)、モノアルキルモノアルコキシポリシロキサン(アルキルは炭素数1乃至5個、アルコキシは炭素数1乃至4個)、フェニルポリシロキサン、フロロアルキルポリシロキサン(アルキルは炭素数1乃至5個)などのシリコンオイル；グラファイト等の導電性微粉末；二硫化モリブデン、二硫化タンクステンなどの無機粉末；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン塩化ビニル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック微粉末；α-オレフィン重合物；常温で液状の不飽和脂肪族炭化水素(n-オレフィン二重結合が末端の炭素に結合した化合物、炭素数約20)；炭素数12乃至20個の一塩基性脂肪酸と炭素数3乃至12個の1価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、フルオロカーボン類等が使用できる。

【0055】中でも脂肪酸エステルが最も好ましい。

【0056】脂肪酸エステルの原料となるアルコールとしてはエタノール、ブタノール、フェノール、ベンジルアルコール、2-メチルブチルアルコール、2-ヘキシルデシルアルコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、s-ブチルアルコール等の系モノアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオベンチルグリコール、グリセリン、ソルビタン誘導体等の多価アルコールが挙げられる。

【0057】同じく脂肪酸としては酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、バルミチン酸、ベヘン

酸、アラキン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、バルミトレイン酸等の脂肪族カルボン酸またはこれらの混合物が挙げられる。

【0058】脂肪酸エステルとしての具体例は、ブチルステアレート、sec-ブチルステアレート、イソプロピルステアレート、ブチルオレエート、アミルステアレート、3-メチルブチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-ヘキシルデシルステアレート、ブチルバルミテート、2-エチルヘキシルミリステート、ブチルステアレートとブチルバルミテートの混合物、ブトキシエチルステアレート、2-ブトキシ-1-プロピルステアレート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルをステアリン酸でエステル化したもの、ジエチレングリコールジバルミテート、ヘキサメチレンジオールをミリスチン酸でエステル化してジオールとしたもの、グリセリンのオレエート等の種々のエステル化合物を挙げることができる。

【0059】さらに、磁気記録媒体を高湿度下で使用するときしばしば生ずる脂肪酸エステルの加水分解を軽減するために、原料の脂肪酸及びアルコールの分岐／直鎖、シス／トランス等の異性構造、分岐位置を選択することがなされる。

【0060】これらの潤滑剤は結合剤100重量部に対して0.2乃至20重量部の範囲で添加される。

【0061】潤滑剤としては、更に以下の化合物を使用することもできる。即ち、シリコンオイル、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ほう素、弗化黒鉛、フッ素アルコール、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステル、二硫化タンゲスタン等である。

【0062】これら潤滑剤は非磁性層にも添加することができ、その添加量は全非磁性粉末100重量部に対して0.2乃至20重量部の範囲で添加される。潤滑剤を非磁性層中に添加することにより、磁性層中に不足する部分を補うことができる。特に、この効果は、磁性層が1μm以下と薄い場合に磁性層が保持できる潤滑剤の量に限界があるので特に有効である。

【0063】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。

【0064】本発明の磁気記録媒体の磁性層に使用できる分散剤としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸等の炭素数12乃至18個の脂肪酸(R<sub>1</sub>COOH、R<sub>1</sub>は炭素数11乃至17個のアルキルまたはアルケニル基)；前記の脂肪酸のアルカリ金属(Li、Na、K等)またはアルカリ土類金属(Mg、Ca、Ba)からなる金属石鹼；前記の脂肪酸エステルの沸点を含有した化合物；前記脂肪酸のアミド；ポリアルキレンオキサイドアルキルリン酸エステル；レシチン；トリアルキルポリオレフィンオキシ第四級アンモニウム塩(アルキルは炭素数1乃至5個、オレフィンはエチレン、プロピレンなど)；等が使用される。この他に炭素数12以上の高級アルコール、及びこれらの他に硫酸エステル等も使用可能である。これらの分散剤は結合剤樹脂100重量部に対して0.5乃至20重量部の範囲で添加される。

【0065】磁性層には、帶電によるゴミや埃などの付着物を防止するためにカーボンブラックやグラファイト、金属粉等を帶電防止剤として添加してもよい。

【0066】帶電防止剤の含有量は、通常、強磁性粉末の1乃至20重量%含有される。帶電防止剤の量が余り多くなると強磁性粉末の充填度を低下させるので好ましくない。

【0067】本発明の磁気記録媒体の非磁性層は、非磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする層である。非磁性粉末と結合剤樹脂の比率は、重量比で100:10乃至100:50であることが望ましい。

【0068】非磁性層の厚さは、0.5乃至10μm、望ましくは0.5乃至5μmである。非磁性層の厚さが余り薄いと、均一な厚さの磁性層が得られなくなり、また余り厚いと磁気ヘッドとの当たりが劣化するので好ましくない。

【0069】非磁性層中に含有される非磁性粉末は、特に限定されることはなく、従来から公知の各種の非磁性粉末が使用できる。中でも、前述した磁性層中に含有することのできる帶電防止剤を非磁性層中に含有させると磁性層が薄いただけに本発明の磁気記録媒体の帶電性を弱めドロップ・アウトの原因となる付着物の防止に有効である。

【0070】前記非磁性層中に含有する導電性粒子としては、カーボンブラックが望ましく、ゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5乃至500m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は10乃至1500ml/100g(カーボンブラックのDBP吸油量は、カーボンブラック粉末にジブチルフタレートを少しづつ加え、練り合わせながらカーボンブラックの状態を観察し、ばらばらに分散した状態から一つの塊をなす点を見だし、その時のジブチルフタレートの添加量(mL)をDBP吸油量とした。)、粒子径は5mμ乃至300mμ、PHは2乃至10、含水率は0.1乃至10重量%、タップ密度は0.1乃至1g/cc.が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#5

5、#50、#35、三菱化成工業社製、#3950B、#2400B、#2300、#900、#1000#30、#40、#10B、コロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、ライオンアグゾ社製ケッテンブラックEC、ケッテンブラックECDJ-500、ケッテンブラックECDJ-600などが挙などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗布分散液に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。

【0071】なお磁性層にカーボンブラックを使用する場合は強磁性粉末に対する量は0.1乃至30重量%であることが好ましい。さらに非磁性層には全非磁性粉末に対し3乃至20重量%含有させることが好ましい。カーボンブラックは磁性層・非磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは、その種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0072】非磁性層中に含有させる非磁性粉末としては、その他、前記の磁性層中に含有させる研磨剤などを使用することができる。

【0073】これら非磁性粉末の粒子サイズは0.01乃至 $2\mu m$ が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたらせることもできる。タップ密度は0.3乃至2g/cc、含水率は0.1乃至5重量%、pHは2乃至11、比表面積は1乃至 $30m^2/g$ が好ましい。本発明に用いられる非磁性粉末の形状は針状、球状、サイコロ状のいずれでも良い。本発明に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、住友化学社製、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、戸田工業社製、TF-100、TF-120、TF-140、石原産業社製TT055シリーズ、ET300W、チタン工業社製STT30などがあげられる。

【0074】非磁性層に使用する結合剤樹脂は、磁性層用のものと本質的に変わることとはなく同じものが使用できる。

【0075】以上の各組成物を結合剤樹脂の有機溶媒と共に混合し、混練分散機で分散処理して均一な塗布液を作成する。

【0076】磁性層中もしくは非磁性層中に添加される

各素材は、必ずしも100%純粹ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。

【0077】また本発明で用いられる各素材のすべてまたはその一部は、塗布液を製造するどの工程で添加してもかまわない。例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。

【0078】本発明で用いられる前記有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソブロビルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソブロビル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粹ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要ならば磁性層と非磁性層でその種類、量を変えてかまわない。

【0079】上層の磁性層用塗布液に揮発性の高い溶媒をもちい表面性を向上させる、下層の非磁性層塗布液に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげ、下層の非磁性層塗布液には溶解性バラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例としてあげられるがこれらの例に限られたものではないことは無論である。

【0080】本発明の磁気記録媒体の製造において、塗布液を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上に分かれているかもまわない。本発明に使用する磁性体粒子、結合剤樹脂、研磨剤、非磁性粒子、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程のどの段階で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ボリウ

レタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

【0081】本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を一部の工程として用いることができることは勿論であるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより、本発明の磁気記録ディスクの残留磁束密度(Br)を高くすることができる。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は磁性体粒子と結合剤樹脂のすべてまたはその一部(ただし全結合剤樹脂の30重量%以上であることが望ましい)および磁性粒子100重量部に対し1.5乃至500重量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106388号公報、特開平1-79274号公報に記載されている。本発明では、特開昭62-212933号公報に開示されているような同時重層塗布方式を用いることによりより効率的に生産することができる。

【0082】本発明の磁気記録媒体を製造する際の非磁性層及び磁性層の塗布方法は、非磁性支持体上に塗布された非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、磁性層用塗布液をその上に塗布するいわゆるウェット・オン・ウェット方式の塗布方法を採用するのが好ましい。この塗布方式を採用することにより、非磁性層に対する磁性層の密着性を高めることができ、本発明のように磁性層の厚さが1.0μmと非常に薄くとも磁性層の剥れがなく、ドロップ・アウトが生じにくい走行耐久性の優れた磁気記録ディスクを得ることができる。更に、薄くても厚さの均一性の高い磁性層を得ることができる。非磁性層の塗布液を塗布、乾燥して非磁性層を形成してからその上に磁性層を塗布する方式では、磁性層が極めて薄いためか、非磁性層と磁性層との密着性が充分でなく非磁性支持体上に形成された層として、2層が一体的な構造になり難いのである。

【0083】ウェット・オン・ウェット塗布方式の具体的方法としては、(1)磁性塗料で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置によります下層を塗布し、その層がまだ湿潤状態にあるうちに、例えば、特公平1-46186号公報、特開昭60-238179合公報及び特開平2-265672号公報に開示されている非磁性支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法、(2)特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報及び特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵した塗布ヘッドにより、下層の塗布液及び上層の塗布液をほぼ同時に塗布する方法、(3)特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により、上層及び下層をほぼ同時に塗布する方法、等が挙げられる。

【0084】なお、塗布液中に分散された粒子の凝集を

防止するために、例えば、特開昭62-95174号公報及び特開平1-236968号公報に開示されているような方法により、塗布ヘッド内部の塗布液に剪断力を付与することが望ましい。

【0085】また、ウェット・オン・ウェット塗布方式で留意すべきこととして、塗布液の粘弾性特性(チクソトロピック性)がある。即ち、上層と下層の塗布液の粘弾性の差が大きいと塗布した際に、上層塗布層と下層塗布層との界面で液の混じり合いが起こり、本発明のように上層の磁性層の厚さが非常に薄い場合、磁性層の表面性が低下するなどの問題を引き起し易い。

【0086】塗布液の粘弾性特性をできるだけ近づけるためには、まず、上層と下層の分散粒子を同一にすることが効果的であるが、本発明の場合は、それができないので、磁性層の塗布液中で磁性粒子が磁性により形成されるストラクチャー構造がもたらす構造粘性と合わせるために、下層の非磁性層塗布液の非磁性粒子としてカーボンブラックのように構造粘性を形成し易い粒子を使用することが望ましい。そのため本発明において、吸油量が大きく且つ粒子サイズの小さいカーボンブラックを使用することが有効であるが、同時にカーボンブラック以外の粒子サイズの小さい非磁性粒子を使用することも有効である。例えば、1μm以下の酸化チタン、酸化アルミニ等の粒子では、適度な凝集により粒子の構造粘性を有した塗布液となり易い。

【0087】本発明の磁気記録媒体に用いられる非磁性支持体はポリエチレンテレフタート、ポリエチレンナフタート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネット、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルファン、などの公知のフィルムが使用できる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。

【0088】本発明の磁気記録媒体の厚さは、1乃至1.00μm、望ましくは2.0乃至8.5μmである。

【0089】また、非磁性支持体とその上に設けられる非磁性層との間に密着性向上のためのポリエステル樹脂等からなる下塗り層を設けてもかまわない。これらの厚みは、通常、0.01乃至2μm、望ましくは、0.05乃至0.5μmである。

【0090】本発明の磁気記録媒体の非磁性層及び磁性層は、非磁性支持体の片面もしくは両面に設けられる。

【0091】本発明の目的を有効に達成するには、前記非磁性支持体の表面粗さは、中心線平均表面粗さ(R<sub>a</sub>) (カットオフ値0.25mm) で0.03μm以下、好ましくは0.02μm以下、さらに好ましくは0.01μm以下のものを使用するのが望ましい。また、これらの非磁性支持体は単に前記中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1μm以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非

磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーの一例としては、Ca、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機樹脂微粉末があげられる。本発明に用いられる非磁性支持体のウエーブ走行方向のF-5値は好ましくは5乃至50 kg/mm<sup>2</sup>、ウエーブ幅方向のF-5値は好ましくは3乃至30 kg/mm<sup>2</sup>であり、ウエーブ長い手方向のF-5値がウエーブ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

【0092】また、前記非磁性支持体のウエーブ走行方向および幅方向の100°C 30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに望ましくは1.5%以下、80°C 30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5乃至100 kg/mm<sup>2</sup>、弾性率は100乃至2000 kg/mm<sup>2</sup>が望ましい。

【0093】さらに、磁性層の表面を平滑にする加圧成形処理で使用するカレンダロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用する。また、金属ロール同志で加圧成形処理することもできる。加圧成形の処理温度は、望ましくは70°C以上、さらに望ましくは80°C以上である。線圧力は望ましくは200 kg/cm、さらに好ましくは300 kg/cm以上である。

【0094】本発明の磁気記録媒体の磁性層面の表面固有抵抗は望ましくは10'乃至5×10'オーム/sq、磁性層の0.5%伸びでの弾性率はウエーブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100乃至2000 kg/mm<sup>2</sup>、破断強度は望ましくは1乃至30 kg/cm<sup>2</sup>、磁気記録媒体の弾性率はウエーブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100乃至1500 kg/mm<sup>2</sup>、残留のびは望ましくは0.5%以下、100°C以下のあらゆる温度での熱収縮率は望ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下、最も望ましくは0.1%以下である。

【0095】磁性層中に含まれる残留溶媒は望ましくは100 mg/m<sup>2</sup>以下、さらに望ましくは10 mg/m<sup>2</sup>以下であり、磁性層に含まれる残留溶媒が非磁性層に含\*

\*まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。

【0096】磁性層が有する空隙率は磁性層、非磁性層とも望ましくは30容量%以下、さらに望ましくは10容量%以下である。非磁性層の空隙率が磁性層の空隙率より大きいほうが好ましいが非磁性層の空隙率が5%以上であれば小さくてもかまはない。

【0097】本発明の磁気記録媒体は非磁性層と磁性層を有するが、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができる原因是容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0098】本発明の磁気記録ディスクを使用することにより、高密度の磁気記録が可能であり、特に、コンピューター情報を保存・読み出しに使用されるデジタルデータ記録媒体に必須の重ね書き特性が、例えば、最短記録波長が1.5 μm以下であるような高密度記録になつても低下せず且つ走行耐久性も低下しないという利点を有する。

【0099】その利点は、本発明の磁気ディスクの構成及びその製造方法によつてもたらされる前記の特徴によるものであり、特に、非磁性支持体上に形成する層の前記構成及びその層の前記塗布方法に起因している。

【0100】また、記録波長が短波長化した場合だけではなく、トラック密度が高くなつた場合にも本発明の磁気記録ディスクを使用することにより、信号のクロストークが少なく、ピークシフトの分離性に優れた記録ができる。そのため、記録トラック幅が50 μm以下、トラック密度14トラック/mm以上の場合で、最短記録波長が1.5 μm以下の記録をしても重ね書き適性に優れ、走行耐久性も良好な記録・再生が可能である。

【0101】本発明の新規な特徴を以下の実施例及び比較例によって、具体的に説明する。尚、「部」とあるのはすべて「重量部」のことである。

【0102】

【実施例】

#### 【実施例1】

##### (非磁性層用組成)

非磁性粉末 TiO <sub>2</sub>	(石原産業製 TY50)	90部
	(平均粒子径 0.34 μm、BET法による比表面積 5.9 m <sup>2</sup> /g 、pH 5.9)	
カーボンブラック (ライオンアグゾ社製ケッテンブラックEC)	10部	
	(平均粒子径 30 μm、DBP吸油量 350 ml/100 g、 BET法による比表面積 950 m <sup>2</sup> /g )	
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体	14部	
(-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Cl <sup>-</sup> の極性基を5×10 <sup>-6</sup> eq/g 含む)		
組成比 86:13:1 重合度400)		
ポリエステルポリウレタン樹脂	5部	

(ネオベンチルグリコール/カブロラクトンポリオール/MD I

= 0.9/2.6/1

-SO<sub>3</sub>Na基 1×10<sup>-4</sup> eq/g 含有)

s e c-アーブチルステアレート	5部
2-ブトキシ-1-プロピルステアレート	5部
オレイン酸	1部
メチルエチルケトン	200部

## 〔0103〕

(磁性層用組成)

強磁性金属粉末 (組成 Fe : Ni = 96 : 4) 100部

(抗磁力Hc 1600Oe、比表面積 5.8m<sup>2</sup>/g)結晶子サイズ 195Å、飽和磁化 σ<sub>s</sub> 130emu/g

粒子サイズ(長軸径) 0.20μ、針状比 10)

塩化ビニル系共重合体 14部

(-SO<sub>3</sub>Na含有量: 1×10<sup>-4</sup> eq/g)

ポリエステルポリウレタン樹脂 3部

(ネオベンチルグリコール/カブロラクトンポリオール/MD I

= 0.9/2.6/1

-SO<sub>3</sub>Na基 1×10<sup>-4</sup> eq/g 含有)

α-アルミナ(住友化学社製AKP-15) 10部

(平均粒子サイズ 0.7μm、比表面積 3.1m<sup>2</sup>/g、モース硬度 9.0)

カーボンブラック(粒子サイズ 0.10μm) 0.5部

イソヘキサデシルステアレート 6部

オレイン酸 2部

メチルエチルケトン 200部

〔0104〕上記の磁性層用組成物及び非磁性相溶組成物のそれぞれを連続ニーダーで混練したのち、サンドミルをもちいて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には10部、磁性層の塗布液には12部を加え、さらにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調整した。得られた非磁性層塗布液を、乾燥後の非磁性層の厚さが2μmになるように、その上に磁性層用塗布液を、磁性層の乾燥後の厚さが0.45μmになるように、厚さ62μmで中心線表面粗さが0.01μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに周波数5\*

\* 0Hz、磁場強度200ガウスまた周波数50Hz、120ガウスの2つの磁場強度交流磁場発生装置の中を通過されランダム配向処理をおこない乾燥後、7段のカレンダで温度90°C、線圧300kg/cm<sup>2</sup>にて処理を行い、3.5時に打ち抜き表面研磨処理施した後、ライナーが内側に設置済の3.5時カートリッジに入れ、所定の機構部品を付加し、3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

〔0105〕〔実施例2〕実施例1において、磁性層に使用したα-アルミナを以下のものに変更した他は実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

α-アルミナ(住友化学社製 AKP-10) 10部

平均粒子サイズ 1.0μm、比表面積 2.1m<sup>2</sup>/g

〔0106〕〔実施例3〕実施例1において、非磁性層塗布液を乾燥後の厚さが2μmになるようにさらにその後直後にその上に上層磁性層乾燥厚さが0.2μmになるように塗布した以外は、実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

※

〔0107〕〔実施例4〕実施例1において、磁性層に使用したα-アルミナの添加量を以下のように変更した以外は、実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

α-アルミナ(住友化学社製 AKP-15) 3部

平均粒子サイズ 0.7μm、比表面積 3.1m<sup>2</sup>/g

〔0108〕〔実施例5〕実施例1において、磁性層に使用したα-アルミナの添加量を以下のように変更した。

以外は、3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

$\alpha$ -アルミナ（住友化学社製AKP-15）  
平均粒子サイズ0.7  $\mu\text{m}$ 、比表面積 3.1  $\text{m}^2/\text{g}$

【0109】〔比較例1〕実施例1において、磁性層に使用した $\alpha$ -アルミナを以下のように変更した以外は、\* 試料を作成した。

$\alpha$ -アルミナ（住友化学社製 HIT-50）  
平均粒子サイズ0.25  $\mu\text{m}$ 、比表面積 8.5  $\text{m}^2/\text{g}$

【0110】〔比較例2〕実施例3において、磁性層に使用した $\alpha$ -アルミナを以下のように変更した以外は、\* 試料を作成した。

$\alpha$ -アルミナ（住友化学社製 HIT-100）  
平均粒子サイズ0.06  $\mu\text{m}$ 、比表面積 2.6  $\text{m}^2/\text{g}$

【0111】〔比較例3〕実施例1において、磁性層の組成から $\alpha$ -アルミナを除去した以外は実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

【0112】〔比較例4〕実施例1において、非磁性塗布液のみ支持体上に乾燥後の厚さが2  $\mu\text{m}$ になるように塗布後、実施例1の条件で、乾燥、カレンダー処理を行った。その後、その非磁性層の上に磁性層を乾燥後の厚さが0.45  $\mu\text{m}$ になるように塗布し、磁性層の塗布層が湿潤状態のあるうちに実施例1と同一の条件でランダム配向、乾燥、カレンダー処理を3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

【0113】〔比較例5〕実施例1において、磁性層の乾燥後の厚さが1.2  $\mu\text{m}$ になるようにした以外は、実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

【0114】〔比較例6〕実施例1において、非磁性層を形成せずに磁性層のみを実施例1と同一の条件で塗布した以外は、実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの試料を作成した。

【0115】以上のようにして作成した3.5時のフロッピーディスクの試料を以下の測定条件で評価した。

【0116】（配向度比）振動試料型磁束計（東京工業社製）を使用しHm1.0 kOeの磁場をかけ測定し、試料を10度おきに0度乃至360度まで磁場を回転させ角型比を求め、その角型比の最小値を最大値で除した値を算出し配向度とした。

【0117】（再生出力の測定）東京エンジニアリング製ディスク試験装置SK606B型を用いギャップ長0.45  $\mu\text{m}$ のメタルインギャップヘッド用い、それぞれ記録周波数625 kHzで半径24.6 mmの位置において記録した後ヘッド增幅機の再生出力をテクトロニクス社製オシロスコープ7633型で測定した。実施例1の出力を100として相対値で示した。

18部

\*実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの

試料を作成した。

10部

\*実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの

試料を作成した。

10部

\*実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの

試料を作成した。

\*実施例1と同一の条件で3.5時フロッピーディスクの

試料を作成した。

【0118】（モジュレーション）再生出力の測定と同様の条件、装置を使用し、再生波形の1周における最大

値V<sub>max</sub>と最小値V<sub>min</sub>を  $((V_{max}-V_{min})/(V_{max}+V_{min})) \times 100$  (重量%) の式に代入して求めた。

【0119】（重ね書き特性）重ね書き特性は上記の試験装置を用い半径39.5 mmの位置で、交流消磁済みサンプルに312.5 kHz記録しアドバンテスト社製TR4117型スペクトラムアナライザで312.5 kHz成分の出力O1 (dB) を測定した後直ちに1 MHzを重ね書きしその時の312.5 kHz成分の出力O2 (dB) から重ね書き O2-O1 (dB) を求めた。

【0120】（耐久性）日本電気(株)製フロッピーディスクドライブFD1331型を用い、記録周波数625 kHzで全240トラックに記録した後半径が中心から37.25 mmの位置において以下のフローを1サイクルとするサーモサイクル試験を実施した。このサーモ条件下において、バス回数で2500万回まで走行させたときの走行状態をもって、走行耐久性を評価した。

〔サーモサイクルフロー〕 (25°C 50%RH条件下に1時間保持) → (2時間昇温) → (60°C 20%RH条件下に7時間保持) → (2時間降温) → (25°C 50%RH条件下に1時間保持) → (2時間降温) → (5°C 50%RH条件下に7時間保持) → (昇温2時間) → (25°C 50%RH条件下に1時間保持) → 以後繰り返し

(中心線平均表面粗さ (Ra)) 三次元表面粗さ計(小坂研究所製)を用いカットオフ値0.25 mmで測定した。以上の評価方法で得られた実施例、比較例のそれぞれの特性値の評価結果を以下の表1に示した。

【0121】

【表1】

	走行耐久性 × 10 <sup>4</sup> パス	配向度 比	再生出力 (%)	モジュレーション (%)	オーバーライト (dB)	表面粗さ Ra(μm)
実施例 1	2500 異常なし	0.98	100	2.3	-33	0.008
実施例 2	2500 異常なし	0.98	99	2.1	-33	0.009
実施例 3	2500 異常なし	0.97	99	2.4	-38	0.010
実施例 4	2500 異常なし	0.97	104	2.5	-30	0.007
実施例 5	2500 異常なし	0.98	97	2.6	-31	0.012
比較例 1	1500 ヘッド貼付	0.98	101	2.3	-33	0.010
比較例 2	1300 削れ停止	0.97	100	2.2	-38	0.011
比較例 3	100 削れ停止	0.98	105	2.3	-33	0.007
比較例 4	2500 異常なし	0.98	90	3.4	-31	0.025
比較例 5	1500 削れ停止	0.92	105	3.6	-25	0.010
比較例 6	150でドロップアウト が発生した	0.98	90	3.0	-32	0.027

【0122】本発明の実施例1～実施例5は再生出力、モジュレーション、オーバーライトの各電磁変換特性において優れた特性を示し、サイクル耐久性においても安定した結果を示している。

【0123】また磁性層厚みより小さい平均粒子サイズの研磨剤を使用した比較例1乃至比較3は、耐久性においてヘッド貼り付きで停止あるいは、磁性層の削れが発生した。また、同時重層塗布でない比較例4は表面粗さがやや大きく、再生出力が幾らか低いものの耐久性が良好であった。非磁性層を設けなかった比較例6の磁気記録媒体は表面性が劣化し、再生出力が大幅低下、サイ\*

#### ダイヤモンド粉末

(平均粒子サイズ 0.3 μm、モース硬度 10)

【0126】【実施例7】実施例1において、非磁性層の非磁性粒子であるTiO<sub>2</sub>をα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(戸田工業製TF-100)：平均粒子径0.34 μm、BET法の非表面積1.1 m<sup>2</sup>/g pH 5.6に変えた以外は、実施例1と同一の条件で3.5時のフロッピーディスクのサンプルを作成した。

【0127】【実施例8】実施例6において、磁性層のダイヤモンド粉末として平均粒子径が0.6 μmのものを使用した以外は実施例1と同一の条件で3.5時のフロッピーディスクのサンプルを作成した。

【0128】【実施例9】実施例6において、磁性層の乾燥後の厚さが0.2 μmとなるように塗布した以外は、実施例6と同一の条件で3.5時のフロッピーディ

\* クル耐久性も不十分な結果となった。

【0124】磁性層の塗布後乾燥厚みが厚いものは十分なオーバーライト特性が得られていない。通常、デジタル記録媒体においては-30 dB以下のオーバーライト特性が必要とされる。さらには走行耐久性も実施例に比較して劣った(比較例5)。

【0125】【実施例6】実施例1において、磁性層の組成物のα-アルミナを下記のダイヤモンド粉末変更した以外は、実施例1と同一の条件で3.5時のフロッピーディスクの試料を作成した。

#### 1部

スクのサンプルを作成した。

【0129】【比較例7】実施例6において、磁性層の乾燥後の厚さが1.2 μmになるようにした以外は、実施例6と同一の条件で3.5時のフロッピーディスクの試料を作成した。

【0130】【比較例8】実施例6において、非磁性層を形成せずに磁性層のみを実施例6と同一の条件で塗布した以外は、実施例6と同一の条件で3.5時のフロッピーディスクの試料を作成した。実施例6～実施例9及び比較例7及び比較例8の評価結果を以下の表2に示す。

【0131】

【表2】

	走行耐久性 × 10 <sup>4</sup> パス	配向度 比	再生出力 (%)	モジュレーション (%)	オーバーライト (dB)
実施例 6	2500 異常なし	0.99	100	2.3	-37
実施例 7	2300 異常なし	0.98	98	2.2	-33
実施例 8	2500 異常なし	0.97	97	2.0	-32
実施例 9	2400 異常なし	0.98	98	2.5	-37
比較例 7	1500 削れ停止	0.94	94	3.5	-25
比較例 8	200でドロップアウト が発生した	0.97	97	3.0	-33

## 【0132】

【発明の効果】非磁性層の塗布層が湿潤状態にあるうちにその上に磁性層用塗布塗布層を形成した非磁性層及び1μm以下の磁性層が非磁性支持体上にこの順で形成されている磁気記録媒体において、磁性層中にモース硬度6以上でかつ前記磁性層の厚さよりも平均粒子径が大き

い研磨剤を含有させるかもしくはモース硬度9以上である研磨剤を含有させることにより、電磁変換特性及び重ね書き特性が共に優れ且つ走行耐久性にも優れた特に高容量磁気記録ディスクに最適な磁気記録媒体を得ることができる。